

N° D'ORDRE : 88

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

André JARRIJON

1^{re} THESE — SPECTROGRAPHIE CHIMIQUE DANS L'ULTRA-VIOLET. APPLICATION AU DOSAGE DE CERTAINS INGRÉDIENTS UTILISÉS DANS L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC.

2^e THESE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

dévant la Commission d'examen.

E. DARMOIS *Président.*

L. HACKSPILL *Examineurs.*
C. PRÉVOST }

1942

N° D'ORDRE : 88

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

André JARRIJON

1^{re} THESE — SPECTROGRAPHIE CHIMIQUE DANS L'ULTRA-VIOLET. APPLICATION AU DOSAGE DE CERTAINS INGRÉDIENTS UTILISÉS DANS L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC.

2^e THESE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

E. DARMOIS

Président.

L. HACKSPILL

C. PRÉVOST

} *Examineurs.*



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires..... M. MOLLIARD.
M. CH. MAURAIN.

Doyen M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
		AUGER.	Ch. FABRY.	CARTAN.
		DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ... T	Zoologie.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
G. JULIA..... T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	G. RIBAUD..... T	Hautes températures.
C. MAUGUIN.... T	Minéralogie.	CHAZY	Mécanique rationnelle.
A. DENJOY.... T	Géométrie supérieure.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.... T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CROZE	Physique théorique et Physique céleste.
G. BRUHAT.... T	Physique.	DUPONT	Théories chimiques.
E. DARMOIS.... T	Enseignement de Physi- que.	VALIRON	Calcul différentiel et in- tégral.
A. DEBIERNE... T	Physique générale et Ra- dioactivité.	BARRABÉ	Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER.... T	Chimie physique.	MILLOT	Biologie animale (P.C.B.).
M. JAVILLIER... T	Chimie biologique.	F. PERRIN	Théories physiques.
Henri VILLAT... T	Mécanique des fluides et applications.	VAVON	Analyse et mesures chim.
Ch. JACOB..... T	Géologie.	G. DARMOIS.... T	Mathématiques générales.
P. PASCAL..... T	Chimie générale.	CHATTON	Biologie maritime.
M. FRÉCHET.... T	Calcul des Probabilités et Physique mathéma- tique.	AUBEL	Chimie biologique.
E. ESCLANGON... T	Astronomie.	J. BOURCART...	Géographie physique et Géologie dynamique.
H. BÉGHIN..... T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Ra- dio-activité.
FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.	PLANTEFOL	Botanique.
PAUTHENIER ...	Physique (P. C. B.).	CABANNES	Recherches physiques.
DE BROGLIE... T	Théories physiques.	GRASSÉ	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	PRÉVOST	Chimie organique.
PRENANT	Anatomie et Histologie comparées.	BOULIGAND	Mathématiques.
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.	CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).
COMBES	Physiologie végétale.	WYART	Minéralogie.
GARNIER	Application de l'analyse à la géométrie.	TEISSIER	Zoologie.
PÉRÈS	Mécanique rationnelle.	MANGENOT	Biologie végét. (P. C. B.).
HACKSPILL T	Chimie minérale.	P. AUGER.....	Physique.
		MONNIER	Physiologie générale.
		PIVETEAU	Géologie.
		ROCARD	Physique.
		H. CARTAN	Calcul différentiel.
		SCHAEFFER	Physiologie générale.
		LAFFITTE	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire. A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MON MAITRE,
MONSIEUR CHARLES DUFRAISSE,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE,

EN HOMMAGE DE RESPECTUEUSE GRATITUDE.

A MON ONCLE, H.-T. RIMESTAD,
EN TÉMOIGNAGE D'AFFECTUEUSE RECONNAISSANCE,

JE DÉDIE CE TRAVAIL.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552818_0072

SPECTROGRAPHIE CHIMIQUE

DANS L'ULTRA-VIOLET

APPLICATION AU DOSAGE

DE CERTAINS INGRÉDIENTS

UTILISÉS DANS L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC

PAR

ANDRÉ JARRIJON

INTRODUCTION

Après la mise au point par A. Jobin et G. Yvon (1) d'un appareil simple pour la spectrographie dans l'ultra-violet, on a cherché, au laboratoire de chimie organique du Collège de France, à l'utiliser pour l'identification rapide des corps.

C'est ainsi que Ch. Dufraisse et J. Houpillart (2) (3) ont été amenés à établir une méthode de comparaison et de correction des spectres. Ils ont obtenu des renseignements très intéressants, par exemple dans l'étude des composés formant des oxydes dissociables, la recherche de tautomères, etc. Dans une de leurs publications (2), ils ont posé le principe d'une méthode de dosage.

Chaque fois qu'un corps présente une absorption spectrale dans l'ultra-violet, la méthode est applicable.

Ch. Dufraisse et J. Houpillart ont montré, dans un travail préliminaire (4), que presque tous les accélérateurs et les antioxygènes utilisés dans l'industrie du caoutchouc sont dans ce cas.

Les recherches se sont donc dirigées d'abord vers l'identification et le dosage de tels produits dans les mélanges, ensuite vers l'examen des transformations subies par ces corps au cours de la vulcanisation.

Partant de résultats acquis avec M. le Professeur Ch. Dufraisse, nous nous sommes d'abord préoccupé de contrôler et de préciser un point important : l'influence que peuvent exercer les impuretés sur les résultats du dosage. Ceci fait, il a été ensuite possible de doser dans le caoutchouc une classe de produits qui ne sont pas altérés par la vulcanisation : les antioxygènes. En second lieu, continuant ces travaux dans les nouveaux laboratoires de l'Institut Français du Caoutchouc, rue

Scheffer, nous avons appliqué la méthode au dosage d'un produit qui est transformé par la vulcanisation, un accélérateur particulier, le disulfure de tétraméthylthiurame, qui jouit de la propriété de vulcaniser sans addition de soufre. Cette étude a apporté quelques renseignements nouveaux concernant le mécanisme de la vulcanisation avec le disulfure de tétraméthylthiurame.

Qu'il me soit permis de remercier ici M. Ch. Dufraisse, Professeur au Collège de France, pour la bienveillance qu'il m'a toujours montrée. C'est à lui que je dois d'avoir pu m'initier aux méthodes rigoureuses de la recherche scientifique. Avec un dévouement inlassable il m'a guidé, conseillé et aidé. Ma respectueuse admiration et ma reconnaissance ne peuvent certes pas combler la dette de gratitude que j'ai contractée à son égard.

Je tiens également à remercier le Conseil d'administration de l'Institut Français du Caoutchouc, qui m'a permis d'entreprendre et, malgré l'interruption due à la guerre, de terminer le présent travail.

Enfin, je ne saurais oublier l'amicale assistance que j'ai toujours trouvée auprès de M. J. Le Bras, directeur du Centre de Recherches, de M. P. Compagnon, chef de service à l'Institut Français du Caoutchouc, et de M. A. Willemart, chef de travaux à l'Institut de Chimie de Paris, conseil scientifique de l'Institut Français du Caoutchouc, dont les remarques judicieuses m'ont éclairé et dirigé en bien des circonstances.

Mes sentiments de gratitude doivent aussi aller au personnel de l'I.F.C. pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée dans ce travail, et plus particulièrement à MM. Servant, Louïa et Piccini.

RÉFÉRENCES

- (1) A. JOBIN et G. YVON, *Rev. Opt. Théor. Instr.* **15**, 19 (1936).
- (2) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Rev. Opt. Théor. Instr.* **16**, 321 (1937).
- (3) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Bul. Soc. Chim. 5^e série*, **6**, 309 (1938).
- (4) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Rev. Gén. Caout.* **16**, 44 (1939).

CHAPITRE PREMIER

RAPPEL DES TRAVAUX ANTÉRIEURS SE RATTACHANT A LA QUESTION

Les travaux dont il va être question concernent deux constituants essentiels utilisés dans la fabrication des articles en caoutchouc : les antioxygènes et les accélérateurs, composés organiques d'un emploi courant et généralisé dans toute l'industrie du caoutchouc. Cependant, leur utilisation est faite à faibles doses et dans un milieu qui les rend difficiles à doser par les méthodes ordinaires de l'analyse chimique, ou même seulement à caractériser, surtout dans un mélange vulcanisé.

Depuis quelques années, pour la seule industrie du caoutchouc, accélérateurs et antioxygènes ont été l'objet d'une somme considérable de travaux.

Dans l'exposé bibliographique qui suit seuls les points essentiels, parmi tous ceux qui touchent au présent travail, sont passés en revue. On y trouvera :

1° Les méthodes de dosage, générales, applicables aux antioxygènes quand ils sont incorporés au caoutchouc;

2° Les méthodes de dosage, générales, applicables aux accélérateurs quand ils sont incorporés au caoutchouc;

3° Les méthodes de dosage, particulières à quelques accélérateurs, toujours lorsqu'ils sont incorporés au caoutchouc;

4° Les théories générales concernant le mécanisme de la vulcanisation;

5° Les théories particulières à l'action vulcanisante du disulfure de tétraméthylthiurame.

1. — MÉTHODES GÉNÉRALES DE DOSAGE, APPLICABLES AUX ANTIOXYGÈNES QUAND ILS SONT INCORPORÉS AU CAOUTCHOUC

Les premiers travaux concernant les méthodes de dosage des antioxygènes incorporés au caoutchouc datent de 1932. A cette époque, H. J. Stern et W. Puffett (1) ont l'idée d'utiliser la propriété de l'huile de lin d'absorber l'oxygène. Ils pensent qu'en présence d'un antioxygène, tel que ceux utilisés dans l'industrie du caoutchouc, cette propriété sera diminuée. L'expérience confirme leur hypothèse et ils établissent alors une méthode de dosage, qui consiste à mélanger l'antioxygène et l'huile de lin, à soumettre l'ensemble à l'action de l'oxygène et, enfin, à mesurer l'augmentation de poids du mélange. Un essai témoin avec de l'huile vierge donne une augmentation de poids plus importante. La différence entre ces deux valeurs est, pour un antioxygène donné, aux concentrations choisies par les auteurs (moins de 10 %), directement proportionnelle à sa concentration dans l'huile. Avec du caoutchouc vulcanisé le dosage se fait de la manière suivante : l'antioxygène est séparé du caoutchouc par extraction acétonique. L'extrait, mélangé en proportion connue à de l'huile de lin, est soumis à l'action de l'oxygène. L'augmen-

tation de poids qui en résulte comparée à celle obtenue, dans les mêmes conditions, avec une proportion connue du même antioxygène permet de calculer, par simple règle de trois, la quantité présente dans l'extrait acétonique, donc dans le caoutchouc. Par cette méthode, dont ils n'indiquent pas la précision, H. J. Stern et W. Puffett constatent qu'après vulcanisation, les antioxygènes subsistent dans le caoutchouc ou, du moins, que leur action sur l'huile de lin n'est pas modifiée par la vulcanisation.

Tout récemment, L. H. Howland et E. J. Hart (2) ont repris la méthode de H. J. Stern et W. Puffett en la modifiant : l'oxydation de l'huile de lin est remplacée par celle de l'essence de térébenthine. Ils mesurent alors, non plus la quantité d'oxygène absorbé, mais le retard au début de l'oxydation (*). L'approximation de ce dosage est de l'ordre de 10 %.

D. Craig (3) a fait des déterminations plus directes. A l'aide d'une solution alcaline il arrive à extraire, des produits vulcanisés, certains antioxygènes. Pour les séparer de la solution, il a recours à l'entraînement par la vapeur d'eau. Il isole ainsi des amines, telles que : phényl- β -naphthylamine, diphenylamine, NN'-diphényl-paraphénylènediamine. Il retrouve de 70 à 90 % de l'amine introduite en traitant 30 à 40 gr. de caoutchouc vulcanisé.

II. — MÉTHODES GÉNÉRALES DE DOSAGE, APPLICABLES AUX ACCÉLÉRATEURS QUAND ILS SONT INCORPORÉS AU CAOUTCHOUC

Le dosage d'accélérateurs incorporés au caoutchouc n'a fait l'objet que de peu de recherches.

On ne peut guère citer qu'un travail récent de G. Proske (4) relatant l'utilisation de la polarographie. Le principe est le suivant : si l'on soumet une solution à une différence de potentiel croissante, il ne passe pas, au début, de courant à travers la solution. Tout à coup, pour une certaine valeur de la tension, le courant passe. Si l'on continue à augmenter le voltage, l'intensité augmente jusqu'à une certaine valeur qui reste constante quelle que soit alors la différence de potentiel. La tension pour laquelle l'intensité augmente brusquement est caractéristique du corps en solution. La différence entre les deux valeurs de la tension pour laquelle le courant commence à passer et celle à partir de laquelle l'intensité n'augmente plus est directement proportionnelle à la concentration du corps dissous. Grâce à cette méthode, dont la précision est de 2 à 3 %, G. Proske a pu étudier des mélanges contenant du disulfure de tétraméthylthiurame, du pentaméthylènedithiocarbamate de pipéridine, du mercaptobenzothiazole, etc. Il a constaté que le disulfure de tétraméthylthiurame était transformé par la vulcanisation, sans pouvoir identifier le produit de cette transformation. La méthode ne s'applique pas aux accélérateurs basiques, guanidines et leurs dérivés.

III. — MÉTHODES DE DOSAGE PARTICULIÈRES A QUELQUES ACCÉLÉRATEURS OU ANTIOXYGÈNES LORSQU'ILS SONT INCORPORÉS AU CAOUTCHOUC

De ce qui précède, il ne faudrait pas conclure que l'analyse et le dosage des accélérateurs et des antioxygènes n'a pas retenu l'attention des chercheurs.

(*) On trouvera des exemples de ces retards, à propos du caoutchouc, dans les travaux de Ch. Dufrasse et ses collaborateurs. C'est ce qu'ils nomment la période d'induction. Voir à ce sujet Ch. Dufrasse et P. Chovin, *Handbuch der Katalyse* 2, 360 (1940).

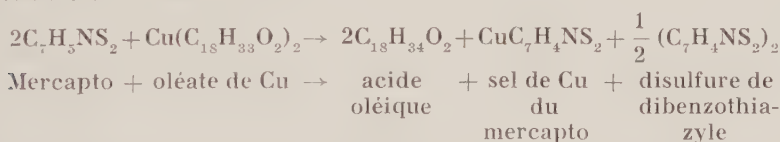
Dès 1924, T. Callan et N. Strafford (5) présentent une étude des diverses réactions permettant d'identifier les accélérateurs, mais il n'est pas indiqué que les méthodes puissent s'appliquer si l'accélérateur est incorporé à un mélange. Ce sont, en somme, des moyens pour identifier ces corps et mesurer leur pureté, en particulier lorsqu'ils sont vendus sous une dénomination commerciale, sans indication sur la composition chimique.

Cinq ans plus tard paraît, dans la *Revue Générale du Caoutchouc*, un travail analogue, sous le pseudonyme M.L.P. (6) : l'auteur, grâce à un dispositif, sans doute de son invention, examine la fluorescence émise en éclairant des produits avec de la lumière ultra-violette. Dans ce cas la méthode s'applique aussi lorsque les corps sont introduits dans le caoutchouc. La couleur obtenue permet de faire les identifications. De plus, une comparaison de l'intensité de fluorescence avec celle provenant d'échantillons contenant des quantités connues d'accélérateurs ou d'antioxygènes, permet de faire des dosages avec une précision de l'ordre de 5 %. Cependant tous les accélérateurs et antioxygènes ne sont pas toujours fluorescents dans ces conditions. En outre, certains donnent des couleurs très voisines : on peut craindre de ne pas pouvoir les distinguer.

Des expériences personnelles nous ont permis de constater qu'un grand nombre de charges, ou encore le degré de vulcanisation, étaient aussi susceptibles de modifier la teinte. Sans doute pour ces motifs, cette méthode simple, mais trop incertaine, n'a pas séduit les praticiens.

L. von Wistinghausen (7) a étudié la diphenylguanidine et le mercaptobenzothiazole dans un grand nombre de mélanges vulcanisés.

Ces deux accélérateurs sont d'abord séparés du caoutchouc par extraction acétonique. Ensuite, pour le premier, l'extrait est traité par une solution acide et la base précipitée à l'état de picrate; pour le deuxième, l'extrait est repris avec du benzène et traité, finalement, par l'oléate cuivrique. Le sel de cuivre du mercaptobenzothiazole qui précipite et que l'on pèse est un sel cuivreux, formé avec oxydation correspondante de la moitié du corps sulfuré, lequel se transforme en disulfure. La réaction est la suivante :



Il est ainsi possible de suivre, avec une précision de 3 %, les quantités d'accélérateur qui disparaissent pendant la vulcanisation.

Cette méthode a été soumise à un examen critique de B. J. Humphrey (8). Entre autres détails, il a montré que, par l'extraction acétonique, toute la guanidine n'est pas séparée du mélange, une partie formant probablement un composé d'addition avec les protéines du caoutchouc. Les résultats de L. von Wistinghausen seraient donc systématiquement trop faibles. En opérant l'extraction à l'acétone en présence d'un acide dilué, ou même simplement d'eau, la guanidine serait libérée par hydrolyse et l'on devrait donc la récupérer intégralement. L'auteur refaisant les expériences de L. von Wistinghausen constate cependant, comme lui, une disparition de la guanidine pendant la vulcanisation.

En 1938, J. G. Robinson (9) a publié un travail où il indique diverses analyses qualitatives concernant les principaux accélérateurs utilisés. Il donne ensuite une méthode de dosage pour l'un d'entre eux, le disulfure de dibenzothiazyle (*). Mais il n'a pas fait de déterminations sur un mélange vulcanisé avec ce produit.

K. Shimada (10), parmi les nombreux travaux qu'il a publiés, a indiqué une méthode de dosage des dithiocarbamates solubles dans l'eau (**) en les transformant par double décomposition en sels de nickel insolubles qu'il suffit de peser. Toutes les publications de cet auteur sont, malheureusement, en langue japonaise, ce qui les rend peu accessibles. Il faut généralement se contenter de résumés. De l'un d'eux, paru en anglais (11), il ressort qu'il a pu apprécier la quantité de guanidine consommée au cours de la vulcanisation en utilisant des réactions colorées données par l'oléate de cobalt.

IV. — THÉORIES GÉNÉRALES CONCERNANT LE MÉCANISME DE LA VULCANISATION

Depuis 1839, date à laquelle la vulcanisation fut découverte par Ch. Goodyear, de nombreux chimistes se sont employés à pénétrer le mécanisme de cette transformation dont les conséquences ont un effet si heureux sur les propriétés du caoutchouc.

Il serait long et fastidieux de reprendre toutes les hypothèses qui ont vu le jour à ce sujet.

Notons cependant que, dès 1852, un savant français, A. Payen (12), ayant observé un dégagement gazeux au cours de la vulcanisation du caoutchouc, conclut que c'est une réaction chimique consistant en une substitution d'hydrogène par le soufre. Son nom s'est trouvé peu à peu effacé par celui de C. O. Weber qui, ayant décelé de l'hydrogène sulfuré dans la vulcanisation et montré que la plus grande partie du soufre reste cependant dans le caoutchouc (13), émet une théorie complète dont plusieurs éléments subsistent encore. Il décrit la vulcanisation comme une réaction chimique, ce qui ne l'empêche pas de voir aussi dans le phénomène : « non seulement la formation d'un produit d'addition avec le soufre, mais aussi la conjugaison des molécules de caoutchouc ».

Si, dès cette époque, l'existence d'une réaction chimique est considérée comme extrêmement probable, ce sont les travaux sur la cinétique de la vulcanisation par Spence et ses collaborateurs (14) qui ont montré son existence.

Par la suite, G. S. Whitby (15), dans une étude générale sur le caoutchouc, a insisté le premier sur l'idée de polymérisation. En effet, le soufre n'est pas seul à intervenir dans la vulcanisation. Il y a aussi l'action des accélérateurs qu'il faut pouvoir expliquer. Or, il se trouve que ces corps sont capables de polymériser les huiles, ce qui a suggéré à l'auteur que, dans le caoutchouc, leur action est identique.

Afin de vérifier l'existence de cette polymérisation, I. Williams (16) a l'idée, en 1934, de mesurer les variations de densité du caoutchouc

(*) Le disulfure de dibenzothiazyle est transformé en mercaptobenzothiazole par action de Na_2S .

(**) Dithiocarbamates de métaux alcalins.

au cours de la vulcanisation. Il compare les chiffres obtenus avec la proportion de soufre combiné donnée par l'analyse chimique. Il ne trouve pas de relation directe et en déduit qu'il n'y a pas polymérisation proprement dite, mais « une modification de la manière ou du degré de polymérisation des molécules de caoutchouc ». Le moins que l'on puisse dire de cette conclusion c'est qu'il peut, dans certains cas, y avoir polymérisation sans changement de densité. Les récents travaux sur les résines synthétiques (*) en fournissent de nombreux exemples.

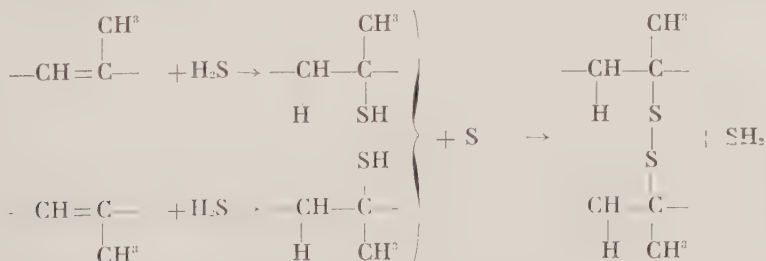
Depuis 1934, les théories de W. F. Busse (17) ont amené beaucoup d'auteurs à voir dans la vulcanisation autre chose qu'une réaction chimique et une polymérisation. W. F. Busse a imaginé ce qu'il nomme la molécule mécanique d'un système colloïdal. Il y aurait dans le caoutchouc « des éléments constitués de longues molécules fibreuses; il « existe des forces de cohésion faibles mais uniformes le long de ces « fibres; les fibres s'entrelacent les unes aux autres. L'état vulcanisé se « manifeste dès que se forment des liens un peu plus forts que ceux « dus à l'entrelacement entre molécules ».

Le phénomène serait un peu analogue à celui que l'on observerait avec une poignée de crins, si les points de contact entre les fibres devenaient des points d'adhérence aussi résistants que la fibre elle-même. On conçoit, alors, comment la réaction chimique « vulcanisation » provoque une nouvelle structure mécanique dont nous observons les effets sur la résistance à la rupture par exemple.

Cette idée, plus ou moins modifiée, a été reprise par la suite. On la retrouve, par exemple, sous une forme ou une autre chez B. S. Garvey (18-19).

Cependant, la lumière n'est pas encore complète. W. F. Busse (20), faisant récemment le point de la question, constate que malgré les nombreux travaux qu'il a suscités, le mécanisme complexe de la vulcanisation reste obscur.

Avant de terminer cette revue très sommaire, il convient de citer enfin une dernière théorie due au chimiste américain H. L. Fisher (21) et dénommée par lui : théorie de l'hydrogène sulfuré. Le caoutchouc, lorsqu'on le chauffe en présence de soufre, produit toujours un peu d'hydrogène sulfuré qui, en s'additionnant sur les doubles liaisons du caoutchouc, donnerait un mercaptan. Le soufre déshydrogénerait le mercaptan en disulfure, en régénérant l'hydrogène sulfuré. Ce mécanisme est schématisé ci-dessous :



(*) En particulier, certaines résines phénol-formol, principalement celles condensées d'abord avec de la soude, puis un acide organique. Le styrolène lui-même, qui pourtant se polymérise théoriquement en chaîne, donne un produit ayant à peu près la densité du monomère.

Afin de définir comment on se représente la vulcanisation de nos jours, nous ne pourrions mieux faire que de reprendre une image de J. Le Bras et P. Compagnon (22). L'ensemble des molécules filiformes qui composent le caoutchouc peut se comparer à un enchevêtrement de vrilles de vigne. Les molécules de soufre s'intercalent entre les vrilles un peu comme pourraient le faire, par exemple, des allumettes, mais sans qu'il y ait immédiatement formation de liens. Il faut, pour qu'ils se produisent, un catalyseur : ce dernier, tel une mouche qui se promène dans cet enchevêtrement, active certains points au hasard de sa course. En chaque point de contact s'établit une liaison qui vient modifier la structure du caoutchouc. C'est aux accélérateurs que les auteurs confient le rôle de catalyseur.

Sans accélérateur, la vulcanisation serait beaucoup plus longue car il faudrait attendre que, seuls, les mouvements des deux produits en présence amènent au contact les points capables de réagir.

V. — THÉORIES PARTICULIÈRES A L'ACTION VULCANISANTE DU DISULFURE DE TÉTRAMÉTHYLTHIURAME

Indépendamment des théories générales données pour la vulcanisation et l'accélération, on a émis certaines hypothèses concernant des cas particuliers. Nous allons examiner brièvement celles concernant le disulfure de tétraméthylthiurame, corps qui se transforme au cours de la vulcanisation et auquel nous avons appliqué la méthode spectrographique.

Dans les divers traités concernant la technologie du caoutchouc, on admet généralement que G. Bruni est le premier à avoir employé le disulfure de tétraméthylthiurame pour la vulcanisation du caoutchouc.

Cette antériorité lui a pourtant été contestée par C. W. Bedford et L. B. Sebrell (23).

Ce corps était, paraît-il, utilisé depuis plus de trois ans en Amérique, mais secrètement, lorsque G. Bruni fit paraître ses travaux. Il convient de signaler, de plus, que l'année même où G. Bruni (24) publiait sa découverte, paraissait dans un journal français, *Caoutchouc et Gutta-Percha*, la traduction (*) d'un travail dû à un Russe, A. Maximoff, indiquant une préparation du disulfure de tétraméthylthiurame et son usage comme accélérateur.

Comme il arrive souvent, il semble bien que la découverte ait été faite à peu près en même temps dans divers laboratoires n'ayant aucun lien entre eux.

Les propriétés remarquables de ce produit suscitent immédiatement un vif intérêt parmi les chercheurs, intérêt dû sans doute à une particularité qui le différencie des autres accélérateurs : c'est un agent de vulcanisation qui agit en l'absence de soufre; en outre, son action ne se développe qu'en présence d'oxyde de zinc. Ces deux points, Bruni et Maximoff les avaient notés, mais les auteurs qui ont étudié la question n'y ont pas tous porté la même attention.

Nous allons successivement examiner les travaux concernant les réactions du disulfure de tétraméthylthiurame, d'une part, dans d'autres milieux que le caoutchouc, d'autre part, dans le caoutchouc lui-même.

(*) La référence de l'original n'est pas indiquée dans la revue française.

Nous distinguerons de plus, dans chaque cas, la non-intervention ou l'intervention de l'oxyde de zinc.

Ayant examiné uniquement l'effet vulcanisant du disulfure de tétraméthylthiurame sans adjonction de soufre, nous insisterons particulièrement sur les études ayant trait aux réactions en l'absence de soufre, en mentionnant toutefois, pour être complet, celles avec adjonction de soufre.

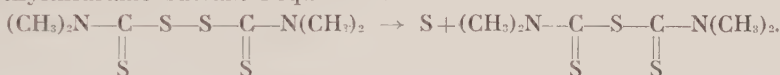
1° Etude des réactions pouvant intéresser la vulcanisation; réactions dans d'autres milieux que le caoutchouc

La nécessité d'étudier ce qui se passe dans d'autres milieux que le caoutchouc a été ressentie par plusieurs des expérimentateurs qui se sont occupés de ce sujet. Cela provient, tout simplement, de ce qu'il est très difficile de suivre les transformations dans le caoutchouc.

A. — Cas où l'on ne fait pas intervenir l'oxyde de zinc.

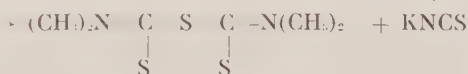
Puisque le disulfure de tétraméthylthiurame est capable de vulcaniser sans adjonction de soufre, nous allons donc examiner s'il n'est pas susceptible de libérer du soufre qui serait utilisable pour la vulcanisation.

Or, justement, dans la formule du disulfure de tétraméthylthiurame, il y a abondance d'atomes de soufre et, par suite, il y aurait possibilité, par élimination d'un de ces atomes, d'obtenir le monosulfure de tétraméthylthiurame suivant l'équation :



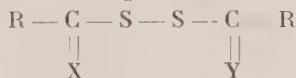
Il existe un certain nombre d'observations chimiques qui militent en faveur de cette hypothèse.

D'abord J. von Braun et F. Stechele (26) ont effectivement obtenu la décomposition du disulfure de tétraméthylthiurame en monosulfure de tétraméthylthiurame par chauffage d'une suspension de disulfure dans une solution hydroalcoolique de cyanure de potassium :

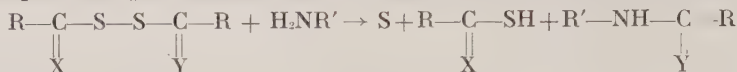


Ils ont pu isoler le sulfocyanate de potassium et le monosulfure de tétraméthylthiurame, mettant ainsi en évidence la libération d'un atome de soufre par molécule de disulfure. Ils ne précisent cependant aucun rendement, mais indiquent simplement que le monosulfure apparaît en beaux cristaux jaunes, ce qui indique une formation assez importante.

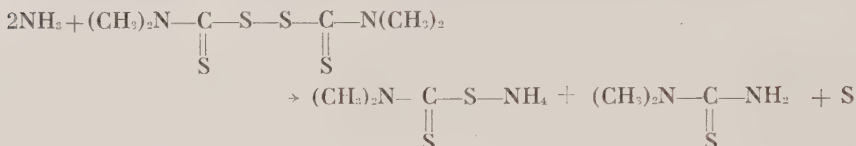
Une autre réaction, due à Fromm (27), concerne une transformation très différente, mais entraînant aussi une libération de soufre. D'après cet auteur, les corps de formule générale :



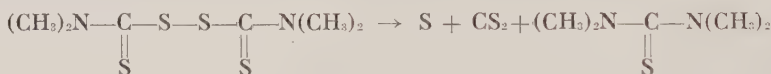
(où X et Y peuvent être remplacés par le groupement NR) sont facilement décomposables par les amines ou l'ammoniaque, suivant l'équation :



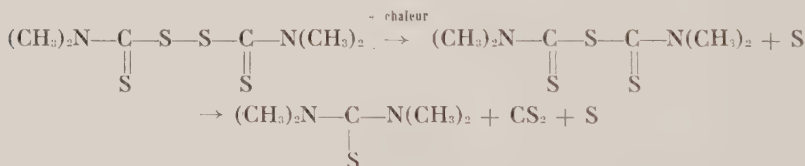
Cette décomposition appliquée au disulfure de tétraméthylthiurame donne le diméthylthiosulfocarbamate d'ammonium et la diméthylthiourée dissymétrique, avec élimination d'un atome de soufre :



Un troisième type de réaction a été observé par J. von Braun et K. Weissbach (28) : par pyrolyse, vers 200 °C, le disulfure de tétraméthylthiurame donne de la tétraméthylthiourée, du sulfure de carbone et un atome de soufre :



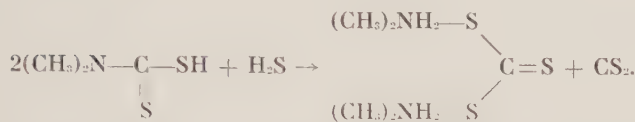
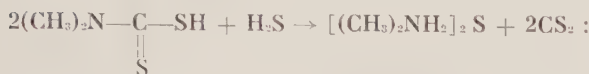
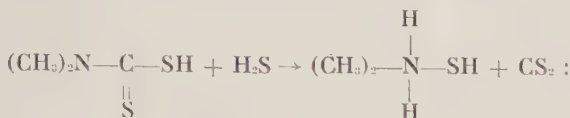
Le rendement en tétraméthylthiourée serait de 60 %. Cependant cette décomposition, qui ne commence que vers 150 °C n'est complète que vers 250 °C. Or, les températures d'emploi du disulfure de tétraméthylthiurame comme accélérateur n'atteignent jamais 150 °C. Aussi d'autres auteurs, en particulier C. W. Bedford et L. B. Sebrell (23), ont examiné la décomposition à une température inférieure, par exemple au point de fusion (146 °C). Ils décrivent ainsi leurs observations : « le disulfure de tétraméthylthiurame, chauffé aux environs du point de fusion, devient rouge et reste rouge par refroidissement. Il y a de la diméthylamine libérée. Le liquide rouge obtenu est un polysulfure, car il libère du soufre sous l'action des acides ». Ils donnent ensuite l'ensemble de réactions :



Mais, contrairement aux auteurs précédents, ils n'ont isolé aucun de ces corps.

Guidés par la pensée que, si l'on introduit du soufre dans du caoutchouc, il est susceptible de donner, avec les composants non caoutchouc, de l'hydrogène sulfuré, C. W. Bedford et L. B. Sebrell (23), et ensuite C. W. Bedford et H. Gray (29), font passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution acétonique de disulfure de tétraméthylthiurame et, de l'apparence du produit obtenu, concluent : « le disulfure de thiurame, dans l'acétone à température ordinaire, réagit avec l'hydrogène sulfuré, produisant un précipité de soufre; l'acide diméthylthiourée carbamique ainsi formé réagit avec l'hydrogène sulfuré pour donner du sulfure d'ammonium méthylé et du trithiocarbonate qui redissolvent immédiatement le soufre, le résultat final étant une solution rouge

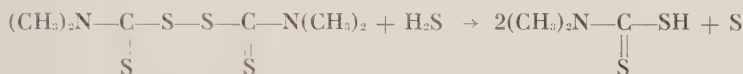
« foncé de polysulfures. Il y a du sulfure de carbone libéré par ces réactions :



« Le trithiocarbonate d'ammonium méthylé forme des polysulfures « d'ammonium avec le soufre libre. Il en résulte un excès de soufre libre « et un renforcement de la couleur rouge. »

Il est probable qu'il s'agit, là encore, d'interprétations de résultats, car l'isolement des produits n'est pas indiqué.

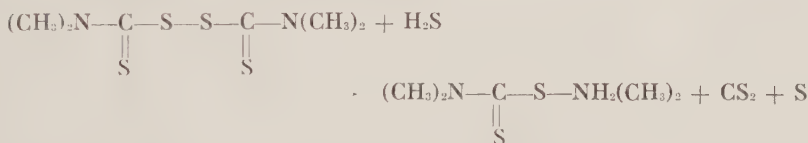
D'après ces auteurs, il y aurait libération de soufre due à la réaction suivante :



mais il serait immédiatement réutilisé pour faire les polysulfures.

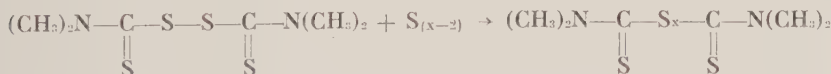
T. Grenness (30), lui, en remplaçant l'acétone par le benzène, a mis en évidence la formation de diméthyldithiocarbamate de diméthylamine.

La transformation, dans ce cas, serait :

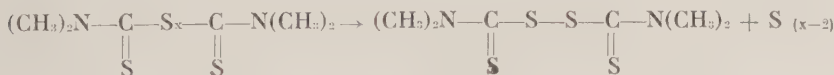


L'auteur prépare ainsi, avec un rendement de 80 %, le diméthyldithiocarbamate de diméthylamine dont il se sert dans ses expériences ultérieures; mais il n'indique cependant pas s'il a mis en évidence le sulfure de carbone et le soufre.

C. W. Bedford et L. B. Sebrell (23) ont encore émis une autre hypothèse au sujet de l'action combinée du soufre et du disulfure de tétraméthylthiurame. Délaisant, complètement cette fois, l'idée d'une intervention du soufre sous forme d'hydrogène sulfuré, ils imaginent la formation de polysulfures :



chargés ensuite de libérer du soufre actif :



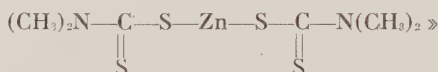
Aucun de ces produits n'a été isolé.

B. — Cas où l'on fait intervenir l'oxyde de zinc.

Jusqu'ici nous n'avons pas encore examiné le cas où l'oxyde de zinc intervenait dans les processus chimiques. Cependant, dans les explications proposées pour la vulcanisation au disulfure de tétraméthylthiurame, beaucoup admettent, avec raison semble-t-il, une réaction avec l'oxyde de zinc. En effet, puisque sa présence est indispensable pour obtenir la vulcanisation, c'est qu'il joue un rôle : plusieurs auteurs ont cherché quel pouvait être ce rôle.

T. Grenness (30) fait l'expérience suivante : 5 g d'oxyde de zinc actif (*) sont chauffés 20 heures à 80° C dans le benzène en présence de 0,4 g de disulfure de tétraméthylthiurame. Par dosage à l'iode, il constate la formation de diméthylthiocarbamate de zinc (57 % de la quantité théorique).

A. Maximoff (25) signale : « qu'en fondant le monosulfure de tétraméthylthiurame, ou le disulfure, avec de l'oxyde de zinc on obtient le même sel (point de fusion 243 °C-245 °C) de formule :



et, en outre, que si l'on remplace l'oxyde de zinc par des oxydes alcalino-terreux (MgO, CaO, BaO) on n'obtient plus les diméthylthiocarbamates de ces métaux, mais de la tétraméthylthiourée avec dégagement de sulfure de carbone.

Enfin, T. Grenness (30), supposant toujours que le soufre agit dans la vulcanisation sous forme d'hydrogène sulfuré, a étudié ce que l'on obtient lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution benzénique de disulfure de tétraméthylthiurame où est dispersé de l'oxyde de zinc. Il constate « la formation d'une grande quantité de carbamate de zinc. Le corps obtenu ne correspond pas exactement au carbamate car il est brun et reste brun après plusieurs recristallisations. En modifiant les conditions d'expérience, on peut obtenir des sels de zinc dont la couleur varie du brun pâle au brun noir. L'analyse du produit le plus noir a donné 9,21 % d'azote et 21,1 % de zinc, les valeurs théoriques étant respectivement 9,15 % et 21,4 % ». Il suppose qu'il s'agit d'un mélange de cristaux : « les uns, du carbamate normal, les autres résultant de l'action directe de l'oxyde de zinc sur le disulfure de tétraméthylthiurame ». Nous croyons plutôt qu'il s'agit simplement de traces de carbamate de fer, dont de très petites quantités suffisent pour donner une coloration intense.

(*) On sait que les oxydes de zinc ordinaires sont obtenus par pyrogénéation à partir du métal en fusion; on obtient ainsi des pigments qui ont pour caractéristique principale un poids spécifique de 5,6. Les oxydes actifs sont des produits complexes colloïdaux dont la pureté n'est pas obligatoirement 100 %. Obtenus généralement par voie humide et séchés dans des conditions particulières, ils sont colloïdaux, ultra-dispersés. Leur densité apparente va de 0,1 à 0,15. On a même prétendu que leur finesse était de l'ordre de l'échelle moléculaire.

2° Réactions avec le caoutchouc.

Dans tout ce qui vient d'être décrit, nous avons relaté les diverses transformations que peut subir le disulfure de tétraméthylthiurame sous l'action de la chaleur et de divers réactifs autres que le caoutchouc.

Nous allons maintenant examiner quelles sont les transformations qui ont pu être observées sous l'influence du caoutchouc.

A. — Nous avons vu tout d'abord que, dans certaines conditions, le disulfure de tétraméthylthiurame est capable de libérer du soufre. Tout naturellement, beaucoup d'auteurs ont attribué l'effet vulcanisant de ce produit à une libération de soufre, un soufre qui serait même plus actif, parce que naissant, ce qui expliquerait les vulcanisations rapides (en 30 minutes à 125 °C-130 °C), alors qu'avec le soufre normal il faut des heures pour obtenir le même résultat, et, en outre, une plus grande quantité de soufre. Le principal promoteur de cette théorie a été Bruni qui, dès ses premières publications, relie l'action vulcanisante du disulfure de tétraméthylthiurame à une décomposition supposée en monosulfure et en soufre.

Il convient de signaler ici que C. W. Bedford et L. B. Sebrell (23) ont indiqué que la vulcanisation a lieu sans oxyde de zinc, en 10 minutes à 138 °C, ce qui paraît très surprenant.

B. — Si nous passons maintenant à la vulcanisation courante avec de l'oxyde de zinc, A. Maximoff signale que, « pendant la vulcanisation avec le disulfure de tétraméthylthiurame, des recherches ont montré qu'il se formait des sels de zinc ». Mais il ne donne pas de plus amples détails sur ces recherches et surtout sur les caractérisations obtenues. Le disulfure de tétraméthylthiurame qu'il employait ne devait pas être très pur, car il indique comme point de fusion 159 °C, alors que J. von Braun (26) (31) donne 146 °C (*).

A. D. Cummings et H. E. Simmons (32) admettent la formation de diméthylldithiocarbamate de zinc qui, supposent-ils, « doit être l'agent de vulcanisation ».

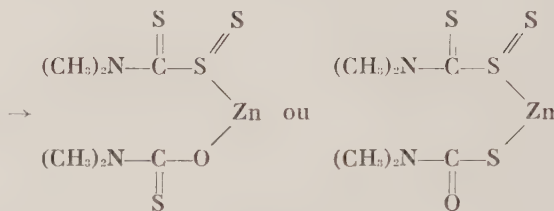
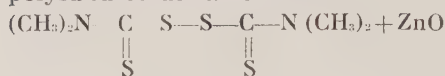
Mais ils ne sont, malgré tout, pas très affirmatifs, car disent-ils : « seulement les recherches ayant en vue d'isoler les produits de réaction des accélérateurs, pendant la vulcanisation, donneront un peu de lumière sur le mode d'action de ces corps ».

Pour D. F. Twiss, S. A. Brazier et F. Thomas (33), au contraire : « il n'est pas possible de croire que le diméthylldithiocarbamate de zinc a une action que n'a pas le disulfure de tétraméthylthiurame, puisque non seulement il lui faut, comme au disulfure de tétraméthylthiurame, de l'oxyde de zinc pour manifester son activité, mais il lui faut, aussi du soufre ».

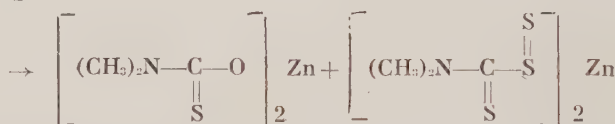
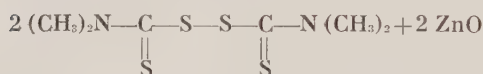
T. Grenness (30) suppose, lui aussi, que la vulcanisation ne peut être attribuée à la formation de carbamate de zinc, puisque ce dernier seul

(*) Ce qui est le point de fusion des produits que l'on utilise maintenant dans l'industrie. D'après la préparation que donne A. Maximoff, il est probable que ce disulfure contenait beaucoup de diméthylldithiocarbamate de zinc, ce qui explique le point de fusion trop élevé, celui du diméthylldithiocarbamate étant 247° C.

ne peut produire la vulcanisation. Il envisage plutôt la formation de polysulfures de la forme :



sans d'ailleurs caractériser aucun de ces deux corps. Nous avons recherché dans la littérature s'il existait un monothiocarbamate de zinc, car on pourrait aussi avoir :



mais nous ne l'avons pas trouvé décrit.

Jusqu'ici, tous les auteurs dont il vient d'être question ont supposé que, dans le caoutchouc vulcanisé avec du disulfure de tétraméthylthiurame et de l'oxyde de zinc, il se formait un sel de zinc, généralement du diméthylldithiocarbamate de zinc; mais deux seulement sont parvenus à mettre en évidence un tel produit au sein même du caoutchouc, ce sont A. F. Shepard et K. Shimada. Les méthodes qu'ils emploient sont basées sur le même principe.

A. F. Shepard (34) plonge un échantillon vulcanisé de composition :

Crêpe.	100
Oxyde de zinc.	5
Disulfure de tétraméthylthiurame.	5

dans une solution d'acétate de cuivre ou de nitrate de cobalt. L'échantillon se recouvre d'une pellicule qu'il met en solution dans du chloroforme ou de l'éther. Il compare les spectres d'absorption de ces solutions et ceux obtenus avec du diméthylldithiocarbamate de cuivre ou de cobalt, et il trouve qu'ils sont identiques. L'auteur ne donne ni spectrogrammes, ni courbes, ni tableaux numériques, ni description quelconque concernant ces spectres; il n'indique même pas s'ils correspondent à l'ultra-violet ou au visible.

Les expériences de K. Shimada (35), comme celles de A. F. Shepard (34), sont, elles aussi, des réactions colorées inspirées par le même principe : mais, au lieu d'opérer sur le mélange lui-même, cet auteur utilise l'extrait acétonique qu'il met au contact d'une solution d'oléate de cobalt. La coloration obtenue est vert-jaune, c'est-à-dire différente de celle que donnent le mono et le disulfure de tétraméthylthiurame, et identique à celle obtenue avec du diméthylldithiocarbamate de zinc.

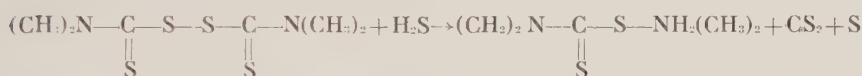
Ces deux expériences sont les premières à donner une base expérimentale à la théorie de la formation du diméthylldithiocarbamate de zinc

dans un mélange vulcanisé. Mais elles ne fournissent aucune indication sur la quantité produite.

A. F. Shepard (34) a tenté de doser la quantité d'ion diméthylldithiocarbamique formé si l'on opère en l'absence d'oxyde de zinc. Pour cela, il introduit, dans 4,8 g de caoutchouc purifié, 1,68 g de disulfure de tétraméthylthiurame, chauffe 38 minutes à 138 °C dans un tube scellé, refroidit une extrémité du tube scellé contenant le mélange à -78 °C et recueille le diméthylldithiocarbamate de diméthylamine formé, puisqu'il est volatil. Mais les rendements qu'il obtient sont extrêmement faibles : 3 % de produit impur, fondant à 100 °C au lieu de 125 °C. Il a ensuite purifié et obtenu un produit dont le point de fusion est bien 125 °C, mais n'indique pas la quantité recueillie après cette deuxième opération. Or, tout seul, le disulfure de tétraméthylthiurame ne vulcanise pas; l'expérience précédente semblerait montrer, de plus, qu'il ne se fait que très peu d'ion diméthylldithiocarbamique.

Il nous reste maintenant à examiner brièvement une dernière hypothèse à propos de la vulcanisation en présence de soufre, oxyde de zinc et disulfure de tétraméthylthiurame.

Sans vouloir entrer dans tous les détails, puisque le sujet ne nous intéresse pas directement, notons simplement que T. Grenness (30) suppose un ensemble de réactions complexes où il fait agir le S sous forme de H₂S : « le disulfure de tétraméthylthiurame réagit avec l'hydrogène » sulfuré et donne l'acide dithiocarbamique qui réagit immédiatement « avec l'oxyde métallique donnant le dithiocarbamate correspondant. Il » peut aussi se former le dithiocarbamate d'amine, suivant la réaction :



« Deux molécules de diméthylldithiocarbamate d'amine réagissent avec » l'oxyde de zinc, donnent le diméthylldithiocarbamate de zinc et libèrent deux molécules de diméthylamine. Ces deux molécules réagissent » à leur tour avec une molécule de sulfure de carbone libéré pour former » le diméthylldithiocarbamate d'amine qui est ensuite décomposé par » l'oxyde de zinc, etc. ».

Le cycle se poursuit jusqu'à épuisement du sulfure de carbone formé primitivement. L'hydrogène sulfuré interviendrait donc simplement pour amorcer le processus. Seulement, aucun de ces produits n'ayant été mis en évidence par l'auteur, il s'agit, là encore, d'hypothèses.

En résumé, voici les données expérimentales précises relevées dans la bibliographie et dont nous avons d'ailleurs vérifié les points les plus importants.

1° Le disulfure de tétraméthylthiurame est décomposable, avec libération d'un atome de soufre, sous l'action de divers réactifs et sous l'action de la chaleur.

2° A température ambiante, dans le benzène, l'hydrogène sulfuré le transforme en diméthylldithiocarbamate de diméthylamine. Il fonctionne alors comme accepteur d'hydrogène et non plus comme donneur de soufre.

3° Il est en outre capable (dans certaines conditions de milieu et de température) de donner, avec de l'oxyde de zinc, du diméthylldithiocarbamate de zinc.

4° Lorsqu'il n'y a pas d'oxyde de zinc, la quantité d'ion diméthylthiocarbamique qui se forme dans le caoutchouc est très faible.

5° En présence d'oxyde de zinc, on a caractérisé, dans le caoutchouc vulcanisé, le diméthylthiocarbamate de zinc, mais sans donner d'indications sur la quantité formée.

Le seul point qui ressort de cet examen, c'est que, dans le cas où la vulcanisation du caoutchouc se fait avec du disulfure de tétraméthylthiurame (sans soufre) et de l'oxyde de zinc, il se forme du diméthylthiocarbamate de zinc. Comment se forme-t-il? En quelle quantité? Pour répondre à ces questions, on manque d'expériences précises. Nous avons pensé que, justement, la méthode spectrographique permettrait d'élucider le problème. Aussi, après l'avoir appliquée à des produits qui ne se transforment pas pendant la vulcanisation (dosage des antioxygènes), nous l'avons utilisée pour étudier les modifications du disulfure de tétraméthylthiurame.

RÉFÉRENCES

- (1) H. J. STERN et W. PUFFETT, I.R.I. Trans. **8**, 216 (1932).
- (2) L. H. HOWLAND et E. J. HART, Ind. Eng. Chem. (Anal. Edit.) **12**, 81 (1940).
- (3) D. CRAIG, Ind. Eng. Chem. (Anal. Edit.) **9**, 56 (1937).
- (4) G. PROSKE, Kautschuk **16**, 1 et 13 (1940).
- (5) T. CALLAN et N. STRAFFORD, Journ. Soc. Chem. Ind. **43**, 1 T (1924).
- (6) M. L. P., Rev. Gén. du Caout. n° 53, 9 (1929).
- (7) L. von WISTINGHAUSEN, Kautschuk **5**, 57 et 75 (1929).
- (8) B. J. HUMPHREY, Ind. Eng. Chem. (Anal. Edit.) **8**, 153 (1936).
- (9) J. G. ROBINSON, I.R.I. Trans. **14**, 49 (1938).
- (10) K. SHIMADA, Jour. Soc. Chem. Ind. Jap. **36**, 262 B (1933).
- (11) K. SHIMADA, India Rubber J. **24**, 380 (1938).
- (12) A. PAYEN, C. R. **34**, 453 (1852).
- (13) C. O. WEBER, The Chemistry of India Rubber, London (1902).
- (14) D. SPENCE, Koll. Zeits. **8**, 304 (1911); **9**, 300 (1911); **10**, 300 (1912); **11**, 28 et 274 (1912); **13**, 265 (1913).
- (15) G. S. WHITBY, Trans. I.R.I. **6**, 40 (1930).
- (16) I. WILLIAMS, Ind. Eng. Chem. **26**, 746 (1934).
- (17) W. F. BUSSE, India Rubber J. **88**, 366, 399, 420 (1934).
- (18) B. S. GARVEY, Ind. Eng. Chem. **29**, 208 (1937).
- (19) B. S. GARVEY et D. B. FORMAN, Ind. Eng. Chem. **30**, 1036 (1938).
- (20) W. F. BUSSE, Ind. Eng. Chem. **31**, 1391 (1939).
- (21) H. L. FISHER, Ind. Eng. Chem. **31**, 1381 (1939).
- (22) J. LE BRAS et P. COMPAGNON, Chimie et Industrie, **46**, 291 (1941).
- (23) C. W. BEDFORD et L. B. SEBRELL, Ind. Eng. Chem. **14**, 25 (1922).
- (24) G. BRUNI, India Rubber J., **62**, 89 (1921).

- (25) A. MAXIMOFF, Le Caoutchouc et la Gutta-Percha **18**, 10944 et 10986 (1921).
- (26) J. von BRAUN et F. STECHELE, Ber. **36**, 2275 (1903).
- (27) FROMM, Ann. **348**, 144 (1906).
- (28) K. WEISSBACH, Ber. **63**, 2846 (1930).
- (29) C.W. BEDFORD et H. GRAY, Ind. Eng. Chem. **15**, 720 (1923).
- (30) T. GRENNESS, The Accelerated Vulcanisation of Rubber, London (1937).
- (31) J. von BRAUN, Ber. **35**, 820 (1902).
- (32) A.D. CUMMINGS et H.E. SIMMONS, Ind. Eng. Chem. **20**, 1173 (1928).
- (33) D.F. TWISS et F. THOMAS, Jour. Soc. Chem. Ind. **44**, 100 T (1925).
- (34) A.F. SHEPARD, Ind. Eng. Chem. **26**, 1200 (1934).
- (35) K. SHIMADA, Rub. Chem. and Techn. **11**, 535 (1938).

CHAPITRE II

DESCRIPTION ET MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE SPECTROGRAPHIQUE

DESCRIPTION

L'appareillage utilisé pour ces essais se compose de l'ensemble suivant :

- a) un spectrographe;
- b) une source lumineuse;
- c) un comparateur de spectres;
- d) un agrandisseur pour tirer des positifs sur papier.

a) Le spectrographe.

Le spectrographe, construit par la maison Jobin et Yvon, est un appareil capable de dessiner automatiquement, en quelques minutes, les figures d'absorption spectrale dans l'ultra-violet, dénommées souvent « figures de Hartley ».

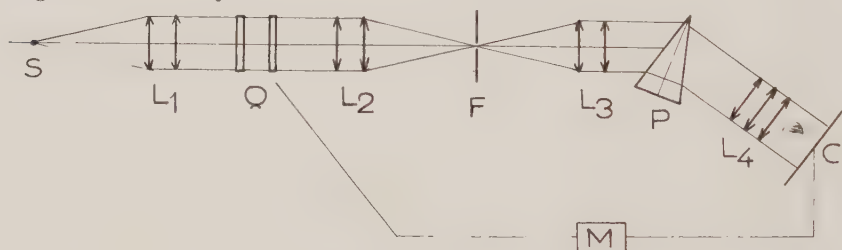


FIG. 1.

Une source S de radiations ultra-violettes est placée au foyer d'une lentille L_1 . Cette lentille donne un faisceau parallèle qui traverse une cuve Q à épaisseur variable. Celle-ci comporte deux joues parallèles en quartz entre lesquelles on peut placer le liquide en examen. L'une des joues est fixe; l'autre forme le fond d'un cylindre creux qui se visse dans le corps de la cuve. En faisant tourner le cylindre, on déplace la joue mobile parallèlement à la joue fixe. L'intervalle entre leurs faces internes peut ainsi varier d'une façon continue de 0 à 10 mm. Cet intervalle, dont la grandeur se lit en centièmes de mm. sur un tambour divisé, se remplit au fur et à mesure par le liquide étudié, contenu dans un petit réservoir situé à la partie supérieure de la cuve.

Le faisceau de lumière sortant de la cuve est repris par une lentille L_2 , qui le concentre sur une fente F , à ouverture symétrique, réglable au 1/100 de mm. Cette fente est elle-même située au foyer d'une troisième lentille L_3 . Le faisceau parallèle ainsi obtenu est dispersé par un prisme de Cornu P (constitué par deux demi-prismes en quartz, l'un dextrogyre, l'autre lévogyre). Le spectre formé est repris par une combinaison de trois lentilles L_4 , en quartz, calculée de manière à obtenir un spectre plan et dénué d'aberrations.

Celui-ci, qui s'étend sur 40 mm. environ, entre 6.000 Å et 2.000 Å, est photographié sur une plaque 45×107 .

Le châssis porte-plaque se monte dans un chariot C. Ce dernier peut recevoir une translation parallèle aux raies au moyen d'un écrou commandé par une vis tournant sur elle-même, entraînée par un moteur électrique M.

Au voisinage immédiat de la plaque photographique se trouve une fenêtre horizontale dont l'ouverture limite la hauteur de chaque spectre élémentaire correspondant à la traversée d'une épaisseur déterminée de liquide.

La fente d'entrée F est masquée par un obturateur qui s'ouvre et se ferme automatiquement.

Le moteur électrique M commande, au moyen de pignons, le déplacement uniforme de la plaque et la variation simultanée de l'épaisseur de la cuve. Ces deux mouvements ont entre eux un rapport constant.

b) La lampe.

La lampe utilisée était basée sur le principe suivant : le passage d'une décharge alternative dans un tube rempli d'hydrogène pur et sec, sous une pression de l'ordre du millimètre de mercure, donne naissance à un rayonnement complexe, d'origine moléculaire, résultant de la superposition du spectre de raies multiples et d'un spectre continu s'étendant très loin dans l'ultra-violet.

Il existe deux modèles de lampe que l'on peut se procurer dans le commerce. Celui de l'Institut Français du Caoutchouc avait été fourni par la Société Gallois et comprenait un tube de faible diamètre, réunissant deux réservoirs cylindriques, dont les axes sont perpendiculaires à celui du tube central, et dans lesquels se trouvent logées des électrodes d'aluminium. Ces deux capacités contiennent une réserve suffisante de gaz, sous une pression de 2 à 4 mm. de mercure. Une chemise d'eau permet de refroidir, à la fois, le tube central et les parois en contact avec les électrodes.

Sur une des chambres d'électrode, est fixé, dans l'axe du tube central, un raccord cylindrique sur lequel est soudé un disque de quartz fondu, transparent pour les radiations ultra-violettes.

La lampe peut être traversée pendant plusieurs heures par un courant de 300 milliampères sous 1.200 volts environ. On l'alimente par un transformateur convenable dont le circuit primaire peut être placé en série avec une self de réglage.

c) Le comparateur.

Cet appareil se compose d'un cadre C, destiné à recevoir le cliché, et qui peut coulisser dans le sens des variations d'épaisseur (0 Y sur la figure 3). Au-dessus se trouve un microscope M. Un tambour T, solidaire d'un pignon actionnant une crémaillère, permet de le déplacer transversalement.



Fig. 2.

Ce tambour porte sur sa périphérie une graduation en longueurs d'onde qui se développe entre 2.000 Å et 6.000 Å. L'accord ayant été établi, sur une raie de longueur connue, entre la visée du microscope et la division du tambour, celui-ci indique, pour chaque position du microscope, la longueur d'onde du point du cliché qui correspond à la croisée des fils du réticule. Ceci, bien entendu, est valable pour une seule espèce de clichés : ceux faits avec le spectrographe pour lequel le comparateur a été étalonné.

d) **Agrandisseur pour tirer les positifs sur papier.**

Cet agrandisseur est un appareil normal du commerce qui permet d'obtenir des clichés 9×12 .

MISE AU POINT

La mise au point intéresse les six opérations suivantes :

- a) Réglage du spectrographe et de l'équipement lumineux;
- b) Choix du solvant;
- c) Choix des plaques;
- d) Exécution d'un cliché;
- e) Opérations correctrices;
- f) Tirage positif sur papier.

Nous ne reviendrons pas sur les trois premières qui ont été parfaitement décrites dans les publications de Ch. Dufraisse et J. Houpillart (voir en particulier « Perfectionnements à la technique de formation des figures de Hartley. Mode opératoire », *Bull. Soc. Chim.* 5^e série 5, 318 [1938]).

Rappelons simplement que l'on peut utiliser des plaques ordinaires de grande sensibilité : étiquette violette de la Société Lumière ou, à la rigueur, étiquette bleue. Certaines livraisons de plaques Guilleminot « Super-fulgur » nous ont aussi donné d'excellents résultats, de même que les films Kodak « Portrait film S.S. ortho ».

Comme solvant, nous avons toujours employé le chloroforme.

d) **Exécution d'un cliché.**

Il faut d'abord s'assurer que l'éclairement de la plaque est correct. S'il ne l'est pas, il est plus facile de modifier la fente d'entrée (F) ou la vitesse de déplacement de la plaque plutôt que la fente de la plaque ou l'intensité de la lampe (cette dernière était fixée à 300 milliampères sous 1.200 volts).

L'appareil une fois réglé, on pourra procéder à la photographie du spectre après avoir rempli la cuve avec le liquide à étudier. Pour cela on verse 2 à 3 cc dans le réservoir après avoir placé la glace mobile en contact avec la glace fixe; on dévisse de quelques tours le tube fileté et on le ramène doucement au zéro, de façon à chasser toutes les bulles d'air. La cuve est alors amenée à l'épaisseur choisie pour le commencement du spectre et l'on fixe le système d'entraînement. On tire alors le volet qui protège la plaque et met en marche le moteur. Un électro-aimant permet, tout en envoyant le courant dans le moteur, d'ouvrir simultanément l'obturateur qui se trouve devant la fente d'entrée. Sur l'appareil du Collège de France, les deux opérations étaient indépendantes.

Pour l'arrêt, on coupe le courant lorsque l'épaisseur de la cuve atteint la valeur désirée. Il faut tenir compte de l'inertie du moteur et manœuvrer 5/100 de mm. avant l'épaisseur que l'on veut obtenir (*).

Lorsque la plaque est impressionnée, on replace le volet du châssis, puis on procède au développement à 18 °C dans les bains suivants :

Révéléateur :

H ₂ O	1.000 cc
Génol	2 g
Hydroquinone	12 g
SO ₂ Na ₂ (anhydre)	50 g
CO ₂ K ₂	50 g
BrK	3 g

Ce révélateur s'écarte légèrement des révélateurs courants. Il a l'avantage de donner de très beaux noirs. Il a par contre l'inconvénient de favoriser le jaunissement avec un grand nombre de plaques.

On laisse les plaques trois minutes, en agitant la cuvette, puis on passe quelques instants dans le bain suivant :

H ₂ O	100 cc
Acide acétique	10 cc

avant de fixer pendant 10 minutes dans :

H ₂ O	1.000 cc
Hyposulfite de Na.....	200 g
Bisulfite de Na liquide.....	25 cc
CINH ₃	25 g

On lave ensuite pendant une heure dans l'eau courante.

e) Opérations correctrices. — Tirage.

La méthode de correction due à Ch. Dufrais et J. Houpillart (2) permet d'éliminer, grâce à un artifice photographique, les influences perturbatrices apportées au cliché par les inégalités d'émission de la source lumineuse et l'absorption irrégulière du solvant. On effectue cette correction de la manière suivante :

Lorsqu'on a terminé les spectres des produits, on enregistre sur une plaque de la même qualité, et sans toucher au réglage, les spectres du solvant pur. On adopte pour les spectres solvant et les spectres produit la même disposition et on enregistre sur les deux plaques des spectres de référence de l'arc au mercure. La plaque solvant est développée le même temps que la plaque produit correspondante. Une fois sèche, on en tire une diapositive par contact. Toutes les plaques diapositives « tons noirs » peuvent convenir. Nous avons employé avec succès des « Lactate ton noir » de Guillemot.

Le mode opératoire est le suivant : on place la plaque vierge, gélatine vers le haut, sur un papier noir mat. Puis on pose dessus le négatif solvant, gélatine vers le bas, en veillant à ce que les deux plaques se recouvrent bien.

Pour cette opération, on peut s'éclairer assez largement en lumière rouge. La lumière pour le tirage est fournie par une lampe de 25 watts placée dans un réflecteur fermé par deux verres dépolis entre lesquels on glisse deux feuilles de papier filtre gris. La source lumineuse est placée

(*) Ce chiffre varie bien entendu avec la vitesse du moteur et celui qui est indiqué correspond à une vitesse de 240 tours-minute.

à 1 mètre au-dessus de la table. Dans ces conditions, la pose varie de une à trois minutes. Le développement se fait dans le même révélateur que pour les négatifs. Il varie de une à trois minutes suivant le contraste désiré. En agissant sur les deux facteurs : temps de pose et temps de développement, on devra arriver, après quelques essais, à obtenir un diapositif qui, superposé au négatif avec lequel il a été obtenu, présente une densité uniforme. Lorsqu'on a un positif correct, il faut le superposer au négatif « produit », gélatine contre gélatine, en faisant coïncider les échelles de longueur d'onde. Pour cela, on pourra se servir des raies de l'hydrogène. Il est encore plus commode d'utiliser le spectre de référence du mercure.

f) Tirage positif sur papier.

Il est toujours avantageux, pour l'examen des épreuves, d'agrandir le spectre corrigé. Le rapport d'agrandissement est compris entre 2/1 et 3/1. Dans ces conditions, l'image comprenant le spectre à comparer et le spectre de référence s'inscrit dans une feuille 9×12.

Pour ces agrandissements, on fait des essais de temps de pose, de façon à obtenir un fond blanc, ou bien, lorsque l'image est très faible, un fond légèrement gris. Le papier « Spécial contraste Crumière » a été employé avec succès.

Le bain de développement pour les papiers a la composition suivante :

H ₂ O	1.000	cc
SO ₃ Na ₂	25	g
Génol	1	g
Hydroquinone	4	g
CO ₃ Na ₂	15	g
BrK	0,5	g

Durée de développement : une minute et demie à deux minutes. Pour le fixage, on se sert de la même solution que pour les plaques. Il faut agiter souvent et efficacement les papiers au cours du fixage si l'on ne veut pas qu'ils soient tachés par endroits.

RÉFÉRENCES

- (1) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, Rev. Opt. Théor. Industr. **16**, 321 (1937).
- (2) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, Bul. Soc. Chim. 5^e série, **5**, 309 (1938).

CHAPITRE III

DESCRIPTION ET MISE AU POINT DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

I. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

L'exposé des lois concernant les spectres d'absorption, en particulier de celles qui ont conduit à la méthode de dosage, a été fait par Ch. Dufraisse et J. Houpillart (1 et 2). Nous n'y reviendrons donc pas. Nous nous contenterons de rappeler brièvement en quoi consiste la méthode.

Lorsque la cuve du spectrographe est remplie avec une solution convenablement choisie d'un produit capable d'absorber la lumière ultra-violette, la plaque photographique enregistre une figure qui a l'aspect ci-contre.

Les deux axes de coordonnées se rapportent : OX aux longueurs d'onde, OY aux déplacements de la plaque photographique qui sont en liaison avec l'épaisseur L du liquide traversé par la radiation.

La droite AB parallèle à OX correspond à une épaisseur nulle de liquide.

La partie hachurée représente la portion de la plaque qui n'est pas impressionnée par la lumière, celle-ci ayant été absorbée par la solution.

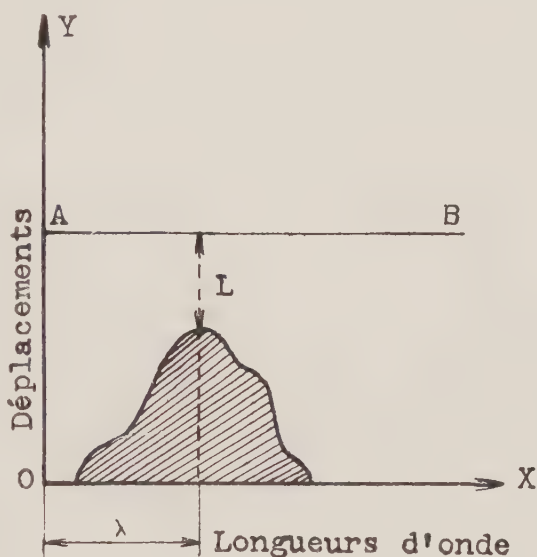


FIG. 3.

Sur un tirage positif cette portion apparaîtra donc en noir.

Pour plus de clarté, les contours de cette zone ont été délimités par une courbe d'égal noircissement. En réalité, la figure obtenue n'a pas exactement cet aspect (voir fig. 6). La courbe n'est pas dessinée d'une manière aussi nette. Les tons obtenus sur le positif vont en s'estompant du noir au blanc pur dans le sens OY. Mais il est possible de chiffrer en un point quelconque l'intensité de ces tons; elle s'exprime en densité de noircissement. Cette densité de noircissement dépend, on le sait, non seulement des propriétés absorbantes du produit et de sa concentration, mais aussi de la nature du solvant et des constantes de l'équipement optique.

Grâce à la **méthode de correction** de Dufraisse et Houpillart, qui permet d'éliminer ces deux derniers facteurs, pour une densité de noircissement D , la distance L du point considéré à la droite AB est inversement proportionnelle à la concentration du produit dans la solution.

On a alors $L = \frac{k}{c}$, où k est une constante dépendant du coefficient d'absorption.

En prenant les distances L et L' pour une même longueur d'onde, c'est-à-dire pour une même abscisse, on aura finalement :

$$\frac{L'}{L} = \frac{c}{c'}$$

Connaissant c , pour avoir c' il suffira de mesurer L et L' . C'est à ces deux déterminations que se ramène la méthode de dosage que nous avons utilisée.

II. — CAUSES DE PERTURBATIONS DANS LES DENSITÉS DE NOIRCISSEMENT. — LIMITES D'UTILISATION DE LA MÉTHODE

En réalité, le problème n'est pas toujours aussi simple : il se complique dès que, dans la solution, il y a plusieurs corps en présence. Dans ce cas, une réserve très importante doit être faite : l'absorption est additive, c'est-à-dire, qu'en première approximation du moins, chaque corps absorbe comme s'il était seul. La courbe d'absorption d'un mélange complexe sera donc la somme des courbes de tous les corps qu'il contient.

a) Etude mathématique des causes de perturbations.

Il est possible, par un calcul simple, de prévoir dans quelle mesure un corps modifiera le spectre d'un autre corps.

Pour cela, il est commode de remonter à la théorie de la correction des figures de Hartley et au procédé de dosage qui en découle.

Si l'on enregistre les spectres d'une solution de concentration inconnue et d'une solution étalon du corps à doser, faites naturellement avec le même solvant, il résulte de ce qui précède que, pour chaque longueur d'onde, deux points d'égale densité de noircissement se trouvent à une distance de la base du spectre qui est inversement proportionnelle à la concentration des solutions.

- Soient :
- a le coefficient d'absorption de l'optique de l'appareil;
 - b le coefficient d'absorption du solvant;
 - x le coefficient d'absorption du corps à doser, présent dans la solution;
 - A la constante de la loi du noircissement photographique;
 - γ le facteur de contraste;
 - d l'épaisseur de la cuve;
 - c la concentration du corps à doser;
 - D_{sp} le noircissement du négatif de la solution;
 - D_s le noircissement du négatif du solvant.

Ch. Dufraisse et J. Houpillart (1) ont démontré que le noircissement (D_{sp}) du négatif des solutions peut être corrigé par un diapositif fait avec le solvant (dont le noircissement est D_s), de manière à éliminer les actions de la source lumineuse, du solvant et de l'appareillage. Ceci s'explique algébriquement de la manière suivante :

$$(1) D_{\text{corrigé}} = D_s - D_{\text{sp}} = \gamma xcd$$

Si, dans la solution du corps à doser, il y a un autre produit absorbant, de coefficient d'absorption r et de concentration c_1 , l'énergie lumineuse parvenant à la plaque photographique est représentée par :

$$E'_{\text{sp}} = E_0 \gamma \times 10^{-(a + bd + xcd + rc_1d)}$$

D'après la loi du noircissement photographique, le noircissement devient :

$$D'_{\text{sp}} = A + \gamma \log E_0 - (a + bd) - \gamma xcd - rc_1d$$

Pour chaque longueur d'onde, la même correction que précédemment donnera :

$$(2) D'_{\text{corrigée}} = D_s - D'_{\text{sp}} = \gamma xcd + \gamma rc_1d$$

Par conséquent, étant données deux solutions ayant la même concentration du produit à doser, l'une contenant un autre produit de coefficient d'absorption r , l'autre n'en contenant pas, la première donne un spectre dont la densité est $D'_{\text{corrigée}}$, la deuxième donne un spectre de densité $D_{\text{corrigée}}$

Le deuxième produit aura une influence, si, pour une longueur d'onde donnée, avec une même épaisseur de la cuve, soit $d = d'$, on a :

$$D_{\text{corrigée}}, \text{ différent de } D'_{\text{corrigée}}$$

En faisant varier d et d' , on peut obtenir égalité de densité. On a alors :

$$D_{\text{corrigée}} = D'_{\text{corrigée}}$$

avec

$$d \text{ différent de } d'$$

d'où :

$$xcd = xcd' + rc_1d'$$

Or, avec le spectrographe utilisé, l'épaisseur de la cuve est fonction de la distance L du point figuratif à l'origine du spectre :

$$d = kL$$

$$\text{d'où : } \frac{d}{d'} = \frac{L}{L'} (*)$$

$$\text{et l'équation précédente donne : } \frac{d}{d'} = 1 + \frac{rc_1}{xc}$$

Le produit B n'a pas eu d'action sur le spectre si $L = L'$.

Son influence est représentée par le terme :

$$rc_1$$

$$xc$$

qui, dans ce cas, sera nul.

Le même raisonnement est valable pour deux, trois corps supplémentaires. Leurs influences respectives s'expriment par les termes :

$$\frac{rc_1}{xc}, \frac{r'c_2}{xc}, \text{ et s'additionnent.}$$

Pour chacun, elle est fonction des concentrations respectives des deux produits, corps à doser et corps supplémentaire. Elle dépend aussi du rapport des coefficients d'absorption.

Si l'on peut préparer une solution du produit à doser où celui-ci se trouve seul, et non en présence de corps étrangers, aucune difficulté. Les densités de noircissement sont utilisables sur toute l'étendue du spectre. Il peut arriver, par contre (et c'était justement notre cas), que certaines séparations soient difficiles et que l'on soit amené à faire le dosage en présence d'un autre corps. Dans ce cas, il faut se placer dans

des conditions telles que le terme $\frac{rc_1}{xc}$ soit aussi petit que possible. Pour

(*) Pour plus de détails, voir Ch. Dufraisse et J. Houpillart, référ. 1, p. 360.

cela, il faut soit agir sur les concentrations c , c_1 , soit trouver un intervalle de longueur d'onde où le coefficient du corps à doser est grand par rapport à celui de l'autre corps.

b) Etude par la correction photographique.

Démonstration expérimentale.

On a montré à l'aide de la correction photographique (3) comment le spectre d'un produit est plus ou moins modifié par une impureté,

selon que, pour les longueurs d'onde considérées, les absorptions respectives sont très voisines ou, au contraire, très différentes.

Sans revenir en détails sur cette démonstration, rappelons simplement le principe expérimental. Etant donné le spectre d'un corps (un antioxygène dans le cas envisagé), on le modifie en ajoutant à l'antioxygène une quantité connue d'impuretés (en l'espèce des résines du caoutchouc. Schéma 4, fig. 6 a.)

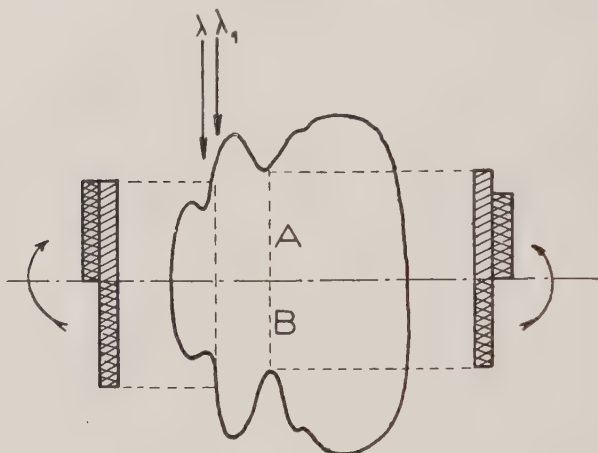


FIG. 4. — A : Spectre de l'antioxygène avec résines.
B : Spectre de l'antioxygène pur, à la même concentration que pour A.

Il n'existe de symétrie que pour la portion λ, λ_1 du spectre, ainsi que le font ressortir les bandes hachurées.

Avec la correction photographique, on peut, sur le spectre ainsi obtenu, éliminer l'action de l'impureté en utilisant un diapositif du spectre de l'impureté à la même concentration que dans le spectre de l'antioxygène. (Schéma 5, fig. 6 b.)

D'autre part, on constate qu'il existe un intervalle de longueurs d'onde déterminé λ, λ_1 où l'antioxygène est très absorbant alors que la résine ne l'est pratiquement pas; dans cet intervalle, le spectre de l'antioxygène n'est pas modifié par la présence de la résine.

C'est dans cette zone que l'on pourra faire le dosage sans craindre l'influence perturbatrice de l'impureté.

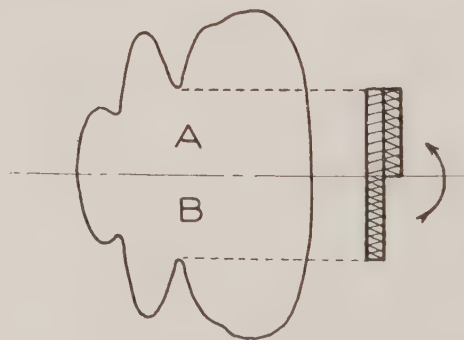


FIG. 5. — Ce schéma correspond aux mêmes spectres que le schéma 4, mais on a effectué pour A la correction photographique de l'action des résines. La symétrie est devenue complète.

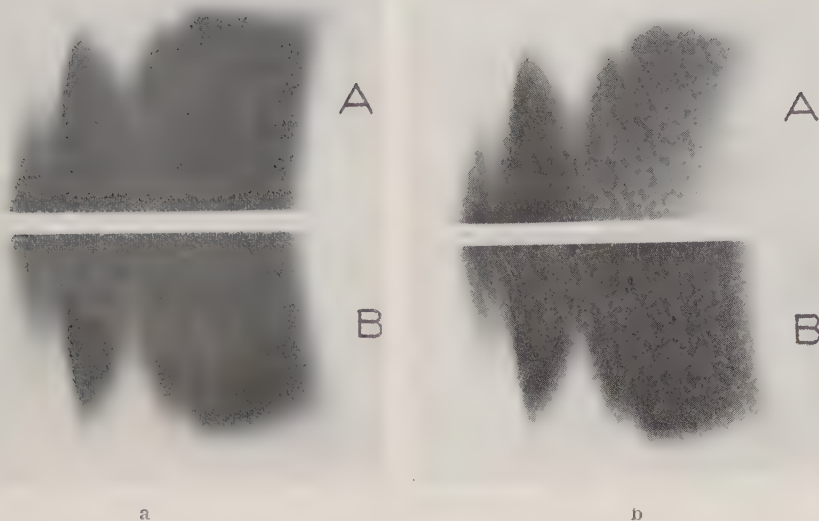


FIG. 6. — Exemple de l'élimination de l'influence des résines sur un spectre d'antioxygène.

- a) Spectres réels correspondant au schéma 4. Les résines présentes dans la solution A font que les deux spectres A et B ne sont pas symétriques.
- b) Spectres réels correspondant au schéma 5. Cette figure représente ce que l'on obtient réellement lorsqu'on effectue la correction des résines. On remarquera, sur la partie droite du spectre A corrigé de l'action des résines, l'évidement dû à la surexposition de cette zone (*).



FIG. 7. — Spectre des résines tel qu'il intervient dans la figure 6.

c) Etablissement des limites d'utilisation.

D'après ce qui précède, il a donc été établi, à la fois par le calcul et l'expérience, que la courbe d'absorption d'un mélange de deux corps, telle que nous l'enregistrons à l'aide du spectrographe, dépend du rapport des coefficients d'absorption et des concentrations.

(*) Voir à ce sujet Ch. Dufraisse et J. Houpillart (2).

Dans le cas de mélanges de corps définis, la connaissance numérique des coefficients d'absorption permettrait de calculer immédiatement, pour chaque longueur d'onde, si, à une concentration donnée, une impureté sera une source d'erreur ou ne modifiera pas le spectre. Mais pour des mélanges indéterminés, comme dans le cas du caoutchouc, les valeurs numériques des coefficients d'absorption n'ont plus de sens précis et ne sont guère utilisables. Aussi, dans la pratique, est-il préférable d'essayer d'opérer d'une autre manière.

Dans le cas envisagé, on connaît approximativement les proportions des deux produits : corps à doser et impuretés, dont il faut apprécier l'action sur le spectre enregistré. On recherche, alors, expérimentalement, dans quel intervalle de longueurs d'onde l'influence de l'impureté se trouve négligeable. Il suffit, pour cela, de refaire la première partie de l'expérience décrite dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire faire un essai préalable en établissant tout d'abord le spectre du corps à doser et celui de l'impureté à des concentrations aussi voisines que possible de celles de la solution de dosage. On recherche ensuite, sur ces deux spectres, une région de longueurs d'onde où l'absorption du corps à doser est grande et celle de l'impureté faible : le mieux est de prendre une solution contenant des quantités connues de l'impureté et du corps à doser en se rapprochant autant que possible des chiffres probables de la solution à analyser. Comme on ne connaît pas exactement le rapport des concentrations, il faut mettre une quantité d'impureté sûrement supérieure à celle qui existe réellement. Il est alors possible de comparer le spectre obtenu avec celui d'une solution, à la même concentration, du produit pur pour déterminer la zone où ces deux spectres sont identiques.

III. — MODE OPÉRATOIRE TYPE POUR LA RÉALISATION D'UN DOSAGE

Les trois points suivants :

- Réglage du spectrographe et de l'équipement lumineux;
- Développement des clichés;
- Confection d'un diapositif;

ont fait l'objet, dans les travaux de Ch. Dufraisse et J. Houpillart (1) (2), de descriptions suffisamment détaillées pour qu'il soit inutile d'y revenir. Nous allons maintenant examiner les opérations qui concernent le dosage proprement dit :

- a) Enregistrement d'un spectre pour un dosage;
- b) Enregistrement du négatif solvant seul;
- c) A partir de a et b, réalisation sur papier d'un positif corrigé et agrandi;
- d) Emploi du comparateur.

a) Enregistrement du spectre pour un dosage.

Les opérations peuvent se résumer comme suit.

L'expérience a montré qu'il suffit de faire des spectres ayant une longueur de 13 mm., ce qui correspond à une épaisseur maximum de liquide traversé égale à 5,2 mm., le rapport entre la vitesse de déplacement de la plaque et celle de la cuve ayant été fixé à 2,5.

On place le chariot porte-plaque, ainsi que la cuve, exactement à la division voulue. Le spectre de la solution à doser est réalisé avec la combinaison d'engrenages qui déplace le fond mobile de la cuve dans le

sens de l'augmentation de l'épaisseur du liquide. Pour la solution de référence, au contraire, il faut inverser le sens de marche de la cuve. Il est commode de préparer un schéma de la plaque à réaliser et d'exécuter comme suit la manœuvre du spectrographe.

On place le chariot porte-plaque exactement à la division 6 et met la cuve (pleine du liquide à doser et dont on a chassé l'air) à la division 0,10.

On ouvre le diaphragme en même temps que le moteur est mis en marche, puis ferme le diaphragme et arrête le moteur lorsque le chariot arrive à la division 19. Le spectre de la solution à doser est réalisé. Il est utile, pour le repérage des épaisseurs de la cuve, d'intercaler, exactement entre le spectre de la solution étalon et celui de la solution à doser, un trait de séparation net et rigoureusement centré; on le trace par un procédé photographique, après avoir enlevé la cuve et placé le chariot porte-plaque à la division 19. Il suffit alors d'ouvrir le diaphragme pendant quelques secondes pour obtenir un trait de séparation entre les deux spectres qui apparaît en noir sur le négatif et blanc sur le positif.

Avec le liquide de référence, on opère comme pour l'enregistrement du spectre précédent, en ayant soin que toutes les opérations soient exactement symétriques, et en inversant le sens de marche de la cuve.

Il est utile d'enregistrer, de part et d'autre des deux spectres ainsi obtenus, aux divisions 3 et 34,5 du chariot porte-plaque, le spectre d'arc du mercure. Il servira de référence et de repère pour placer le diapositif correcteur. Dans ces conditions, on peut, sur une même plaque, faire les enregistrements pour trois dosages.

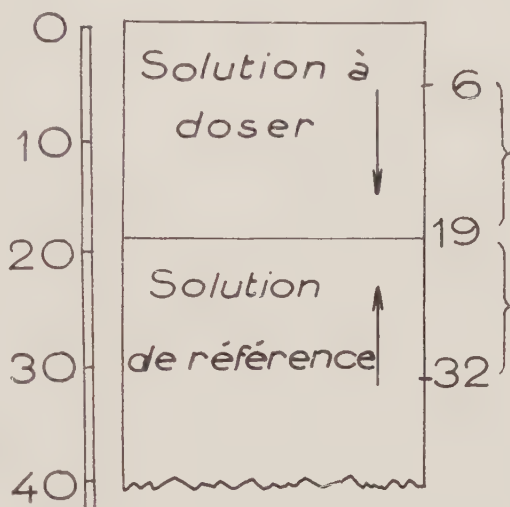


FIG. 8.

A gauche est représentée la règle graduée fixe, à côté de laquelle se déplace le chariot porte-plaque.

A droite, les chiffres représentent les divisions entre lesquelles sont enregistrés les deux spectres.

Les flèches indiquent le sens des épaisseurs croissantes de liquides.

b) Enregistrement du négatif solvant seul.

Après avoir mis dans la cuve le solvant, répéter toutes les opérations décrites ci-dessus pour l'enregistrement du spectre de la solution à doser et de la solution de référence. On ne répètera pas celles destinées au trait de séparation qui n'est plus nécessaire. Par contre, il faudra cette fois enregistrer le spectre du mercure de la division 2 à 4 et de la divi-

sion 33 à 36. Le négatif solvant seul sera copié par contact sur une plaque diapositive pour projection tons noirs.

c) Réalisation sur papier d'un positif corrigé et agrandi.

Voir à ce sujet dans la référence (2), page 320, le repérage des bandes, la copie positive sur papier.

L'utilisation directe du négatif pour les mesures s'est révélée moins commode que celle de la copie positive et agrandie sur papier. Placer, en ayant soin que les deux clichés soient face à face, gélatine contre gélatine, sur le négatif à corriger le diapositif correcteur. Pour rendre la superposition facile, le diapositif porte le spectre du mercure enregistré pendant un déplacement de plaque de 2 à 4 mm. et de 33 à 36 mm. Les spectres du mercure, négatif à corriger et diapositif, sont mis en coïncidence exacte. Ceci détermine le réglage latéral. Pour le réglage vertical, utiliser les bases des spectres, c'est-à-dire la portion qui correspond à l'épaisseur 0 de la cuve.

Les deux plaques sont fixées l'une à l'autre par une bande gommée, simple étiquette, ou bien ruban adhésif en cellophane gommée, dit « cellulose ». L'ensemble est placé sur l'agrandisseur, la gélatine de la plaque à corriger face à la lampe. Le rapport d'agrandissement qui a été utilisé était voisin de 2,5.

d) Emploi du comparateur.

Son utilisation permet, pour une longueur d'onde donnée, de faire la mesure suivante : étant donné un point sur un des spectres, dont la densité de noircissement est D , chercher le point qui a la même densité sur l'autre spectre. Mesurer la distance entre chacun de ces points et l'origine des spectres correspondants.

En réalité, la méthode qui a été mise au point permet d'éviter la mesure des densités. Sans cela, nous aurions été obligés de faire construire un appareil spécial, ce dont il ne pouvait être question et qui, d'ailleurs, n'aurait pas apporté d'avantages très importants. On y supplée, en effet, par un artifice qui consiste à employer une sorte de méthode de zéro : on recherche quelle est la concentration en la matière étudiée qui donne un spectre (ou une partie du spectre) symétrique de celui du milieu étudié. On simplifie seulement en n'allant pas jusqu'à l'ajustage exact des deux liqueurs et en se contentant d'un léger écart que l'on évalue presque au jugé comme les intermédiaires d'une échelle de graduation. Il en résulte une grande sécurité dans l'ordre de grandeur des valeurs trouvées et une approximation suffisante pour les conclusions à en tirer.

Les comparaisons sont facilitées par un gradient rapide de noircissement dans le sens des longueurs d'onde. En d'autres termes, la précision augmente si la variation de densité est plus grande entre deux longueurs d'onde voisines. Il se trouve justement que les portions de spectres utilisables pour les études que nous avons entreprises, répondent à cette deuxième condition. Un système de graduation, existant sur l'appareil, permet d'obtenir les distances entre les origines respectives des spectres et les points d'égale densité.

Le mode opératoire est le suivant :

1° Mise en place sur le comparateur du positif corrigé.

Introduire l'épreuve sur papier entre la barrette métallique qui sert à la mise en place des plaques et le chariot. Le positif est rendu soli-

daire du chariot et fixé d'une manière telle que, pendant les mesures, il n'y ait pas de déplacement possible. Pour cela, visser fortement la barrette métallique lorsque la coïncidence des raies a été obtenue. Avec le réticule, repérer une des raies du mercure. Le papier est correctement installé si, par déplacement du cadre C (voir fig. 2), cette raie se trouve bien au milieu du réticule pour les deux spectres situés en vis-à-vis aux extrémités de l'épreuve.

On vérifie l'exactitude de l'orientation, d'une part, dans le même sens, avec d'autres raies du mercure, d'autre part, dans un sens orthogonal, en déplaçant la lunette qui porte le réticule le long de la bande blanche de séparation, sans toucher au cliché. Le point de croisement des fils doit se déplacer parallèlement à cette bande.

2° Détermination des origines.

Théoriquement, ce sont les droites obtenues par l'enregistrement des spectres pour l'épaisseur 0 de la cuve.

Il est facile de calculer la position de ces droites car, d'une part, on connaît la longueur des spectres, d'autre part, avec le comparateur, on peut déterminer le milieu de la bande blanche de séparation qui correspond au milieu des spectres.

Pratiquement, on procède ainsi :

Pointer avec le comparateur sur les deux côtés de la bande de séparation. Soient 53,2 et 50,4 les lectures; le milieu des spectres se trouve à :

$$\frac{53,2 + 50,4}{2} = 51,8$$

La longueur des spectres étant 34,19 (*), les origines se trouvent respectivement à :

$$\begin{aligned} 34,19 + 51,8 &= 85,99 \\ 51,8 - 34,19 &= 17,61 \quad (**) \end{aligned}$$

3° Détermination des points d'égale densité.

En tenant compte des limites d'utilisation (voir page 30), il faut rechercher sur le spectre une ou plusieurs longueurs d'onde susceptibles de permettre une détermination précise. Nous avons admis que ceci est réalisé lorsque, pour la longueur d'onde choisie, trois lectures sur le seuil de noircissement donnent des résultats différant de moins de 10 %. Le tableau ci-dessous indique comment on peut disposer les résultats.

	Lecture sur D	Moyenne D	Lecture sur R	Moyenne R	Différences	
Première longueur d'onde	65,5 65,8 66,3	65,8	45,2 46,4 46,6	46	D 85,9—65,8 =20,1	R 46—17,6 =28,4
et ainsi de suite pour une deuxième, troisième, etc., longueur d'onde.						

(D = produit à doser; R = produit de référence.)

(*) Voir page 34 la longueur des spectres (13 mm.). Le rapport d'agrandissement était ici 2,63.

(**) Les chiffres indiqués correspondent à un dosage réel, mais sont donnés à titre d'exemple pour faciliter l'exposé.

Faire la différence dans le sens convenable entre les moyennes et les valeurs des origines. Ce sont les différences D et R.

Le rapport des valeurs D et R représente celui des distances entre les points d'égale densité et l'origine des spectres.

RÉFÉRENCES

- (1) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPIILLART, *Rev. Opt. Théor. Instr.* **16**, 321 (1937).
- (2) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPIILLART, *Bul. Soc. Chim. 5^e série*, **5**, 309 (1938).
- (3) A. JARRIJON, *Rev. Gén. Caout.* **18**, 217 (1941).

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA MÉTHODE A DES PRODUITS QUI NE SE TRANSFORMENT PAS

RÉALISATION DU DOSAGE DE QUATRE ANTIOXYGÈNES DANS UN MÉLANGE VULCANISÉ

La méthode de dosage spectrographique permet d'étudier des produits dont l'analyse était jusqu'alors difficile et souvent peu précise; c'est justement le cas des antioxygènes, surtout lorsqu'il s'agit de les doser dans un mélange complexe tel que le caoutchouc vulcanisé.

Comme ils possèdent presque tous un spectre caractéristique, il est possible de leur appliquer le mode d'examen spectrographique, et ceci d'autant plus facilement qu'ils ne subissent aucune transformation et se retrouvent dans l'état où ils sont utilisés.

Aussi n'avons-nous pas manqué de profiter de ces particularités, qui pour nous constituaient des conditions favorables, pour apporter une contribution à l'étude de ces corps tout en mettant au point la méthode de dosage.

Quatre antioxygènes, choisis parmi les plus courants, ont été examinés; ce sont :

- la phényl- α -naphthylamine;
- la phényl- β -naphthylamine;
- l' α , α' -dinaphthylamine;
- la β , β' -dinaphthylamine.

1. — MÉLANGE UTILISÉ

On a adopté le mélange le plus simple possible :

	Pour 100 g de gomme	Pour 10 g de mélange
Crêpe pâle.....	100	9,346
Soufre	6	0,560
Antioxygène	1	0,093

Épaisseur des échantillons : 4 mm.

Durée de vulcanisation : six heures à 143 °C.

Avec un tel mélange l'extrait acétonique contient donc le soufre, les résines du caoutchouc et l'antioxygène. Les résines vont constituer la seule impureté car il est très facile de réaliser la séparation du soufre (*), d'ailleurs peu gênant, son absorption propre étant faible par rapport à celle de l'antioxygène.

(*) On utilise sa faible solubilité dans l'alcool absolu où les antioxygènes sont, eux, très solubles.

II. — TRAITEMENT DE CES MÉLANGES. — CONFECTION DES SOLUTIONS

Ce traitement a pour but d'extraire l'antioxygène. On commence par soumettre à l'extraction acétonique, pendant 48 heures, 5 à 10 g de caoutchouc. L'acétone est évaporée au bain-marie et le tube à extraction séché à l'étuve pendant 2 heures (90 °C). Il y a lieu de s'en tenir à ces conditions de séchage par crainte de perte par sublimation (en particulier pour la phényl- β -naphtylamine et surtout pour la phényl- α -naphtylamine). L'extraît acétonique sec est repris par 50 cc de chloroforme; la solution, filtrée pour séparer les résines les moins solubles, est évaporée au bain-marie. Le résidu sec est repris encore, mais cette fois par 10 cc d'alcool absolu; la solution, filtrée pour éliminer le soufre, est évaporée et le nouveau résidu est pesé après deux heures de dessiccation à 90 °C. Pour le dosage, seul le poids de ce dernier résidu sec est nécessaire. On en fait une solution en chloroforme, à la concentration de 0,4 g au litre.

La comparaison des poids des extraits à étudier avec celui obtenu à partir du mélange témoin, ne contenant pas d'antioxygène, montre que ce dernier est inférieur de 25 % environ au premier. Il est donc probable que les extraits contiennent 25 % de leur poids de l'antioxygène. C'est pourquoi la concentration des solutions de dosage a été amenée à 0,4 % pour les extraits, contre 0,1 % pour les solutions étalon de comparaison.

III. — RECHERCHE DE LA ZONE DU SPECTRE OU LE DOSAGE EST POSSIBLE

Puisque le dosage spectrographique d'un corps, dans un mélange, n'est pas toujours possible, il faut s'assurer, dans le cas qui nous occupe, qu'il existe une région du spectre où les impuretés présentes sont sans action. Ceci pourrait être fait par le calcul. En pratique, il est beaucoup plus simple d'opérer expérimentalement.

On réalise donc deux sortes de solutions. La première correspond à l'antioxygène, la deuxième à l'antioxygène à la même concentration mais contenant une quantité d'impureté (les résines) sûrement supérieure à celle présente en réalité. Dans le cas présent, les concentrations choisies étaient :

Antioxygène ,.....	0,1 0/00
Impureté	0,4 0/00

En suivant la technique habituelle, on fait la comparaison spectrographique de ces solutions, c'est-à-dire la mesure du rapport des distances entre l'origine et les points d'égale densité en recherchant la longueur d'onde où ce rapport est égal à 1 ou très voisin. On obtient pour divers antioxygènes les chiffres suivants qui indiquent les zones où le dosage est possible :

Antioxygène	Longueur d'onde où a été faite la mesure	Valeur du rapport des distances
Phényl- α -naphtylamine	3.660 Å	1,07
α α' -dinaphtylamine	3.800 Å	1,06
Phényl- β -naphtylamine	3.800 Å	1
β β' -dinaphtylamine	3.350 Å	1

Dans le dosage proprement dit la détermination exacte de la longueur d'onde n'intervient pas et n'a d'ailleurs pas d'intérêt direct pour

la mesure, la zone où le dosage est possible s'étendant au moins sur une centaine d'angströms autour des chiffres ci-dessus. L'essentiel est d'opérer à l'intérieur de cette zone, ce qui est relativement facile puisque, à cet endroit, le spectre a une figure très caractéristique (voir en effet la position des flèches sur la figure 9).

IV. — RÉSULTATS OBTENUS

Dans les essais décrits ci-après, on a toujours opéré sur 10 g de mélange et les chiffres indiqués correspondent à cette quantité. Avant de donner les résultats, nous allons exposer brièvement la méthode de calcul.

Soient :

C la concentration en extrait de la solution inconnue;

P le poids de la portion d'extrait soluble dans l'alcool, qui correspond à 10 g de mélange;

c' la concentration de l'antioxygène dans la solution d'extrait;

c la concentration de l'antioxygène dans la solution étalon;

p le poids d'antioxygène contenu dans le poids P d'extrait.

On a évidemment :

$$\frac{c'}{C} = \frac{p}{P}, \text{ d'où } p = \frac{c'}{C} P.$$

D'autre part, on a, sur le cliché :

$$\frac{L}{L'} = \frac{c'}{C}, \text{ d'où } c' = \frac{L}{L'} c$$

et, en remplaçant, dans l'équation précédente, c' par sa valeur, on obtient :

$$p = \frac{L}{L'} \cdot \frac{c}{C} \cdot P.$$

Puisque l'on a fixé les valeurs de c et de C respectivement à 0,1 et 0,4, on aboutit à l'équation :

$$p = \frac{L}{L'} \cdot \frac{0,1}{0,4} P = 0,25 P \frac{L}{L'}$$

qui donne la teneur en antioxygène de 10 g du mélange étudié.

a) Dosage de la Phényl- α -naphtylamine.

Premier essai :

Poids de l'extrait acétonique sec..... 0,452 g

Poids du soufre contenu dans cet extrait..... 0,0905 g

ce qui fait 16 % de la quantité introduite (0,56 g); 84 % du soufre sont donc combinés.

Poids de l'extrait acétonique soluble dans l'alcool : 0,333 g. Mesure

de $\frac{L}{L'}$, c'est-à-dire rapport des concentrations d'antioxygène dans la portion soluble dans l'alcool et dans la solution étalon : 1,10.

D'où poids d'antioxygène :

$$p = 0,333 \times 0,25 \times 1,10 = 0,0915 \text{ g}$$

Poids théorique (maximum contenu dans le mélange) : 0,093 g

Différence : — 0,0015 g

Ecart : — 1,62 %.

Deuxième essai :

La portion soluble dans l'alcool était de 0,272 g. La mesure du rapport $\frac{L}{L'}$ a donné 1,30. D'où le poids d'antioxygène :

$$p = 0,272 \times 0,25 \times 1,3 = 0,088 \text{ g}$$

Poids théorique (maximum contenu dans le mélange) : 0,093 g

Différence : — 0,005 g

Ecart : — 5,40 %.

La figure 9 a représente le spectre correspondant à cet essai.

Ce dosage peut être entièrement faussé si, pour l'extrait acétonique et le reste des opérations, les conditions de séchage indiquées ne sont pas respectées. Le tableau ci-dessous donnera une idée des pertes de poids par sublimation.

Prise d'essai	Temps de chauffage à 90 °C	Perte de poids	%
0,0780 g	48 heures	0,0180 g	22 %
0,0600 g	72 heures	0,0197 g	30 %

Pour un séchage de deux heures à 90 °C, il n'y a pratiquement aucune perte.

b) Dosage de l' $\alpha\alpha'$ -dinaphtylamine.

Premier essai :

Poids de l'extrait acétonique sec..... 0,459 g

Poids du soufre contenu dans cet extrait..... 0,09 g

ce qui fait 16 % de la quantité introduite; 84 % du soufre se sont donc combinés.

Poids de l'extrait acétonique soluble dans l'alcool : 0,320 g. Mesure de $\frac{L}{L'}$ c'est-à-dire rapport des concentrations d'antioxygène dans la portion soluble dans l'alcool et dans la solution étalon : 1,17.

D'où poids d'antioxygène :

$$p = 0,331 \times 0,25 \times 1,17 = 0,0975 \text{ g}$$

Poids théorique : 0,093 g

Différence : 0,0045 g

Ecart : + 4,9 %.

Deuxième essai :

La portion soluble dans l'alcool était 0,258 g. La mesure du rapport $\frac{L}{L'}$ a donné 1,38. D'où le poids d'antioxygène :

$$p = 0,258 \times 0,25 \times 1,38 = 0,089 \text{ g}$$

Poids théorique : 0,093 g

Différence : — 0,004 g

Ecart : — 4,3 %.

La figure 9 c représente le spectre correspondant à cet essai.

c) Dosage de la Phényl- β -naphthylamine.

Premier essai :

Poids de l'extrait acétonique sec..... 0,456 g

Quantité de soufre contenu dans cet extrait..... 0,091 g

Ce qui fait 16,5 % de la quantité introduite; 83,5 % du soufre se sont donc combinés.

Poids de l'extrait acétonique soluble dans l'alcool : 0,320 g. Mesure de $\frac{L'}{L}$ c'est-à-dire rapport des concentrations d'antioxygène dans la portion soluble dans l'alcool et dans la solution étalon : 1,23.

D'où poids d'antioxygène :

$$p = 0,320 \times 0,25 \times 1,23 = 0,091 \text{ g}$$

Poids théorique : 0,093 g

Différence : — 0,002 g

Ecart : 1,5 %.

Deuxième essai :

Pour cet antioxygène il a, en outre, été fait quatre autres essais. Les poids d'antioxygène trouvés sont respectivement de :

0,0930 g

0,0875 g

0,0899 g

0,0837 g

Poids théorique : 0,093 g.

Ce qui donne des écarts s'échelonnant entre 0 % et — 10 %. La figure 9 b représente le spectre correspondant au premier essai de cette série.

d) Dosage de la $\beta\beta'$ -dinaphthylamine.

Premier essai :

Dans ce cas, la technique pour la séparation de l'extrait acétonique et du soufre doit être modifiée. L'antioxygène étant peu soluble dans l'alcool absolu, au lieu de redissoudre l'extrait acétonique dans 10 cc. d'alcool absolu, on utilise 20 cc d'acétone. La suite du mode opératoire est identique et les résultats obtenus sont les suivants :

Poids de l'extrait acétonique sec..... 0,454 g

Quantité de soufre contenue dans cet extrait..... 0,092 g

ce qui fait 16,5 % de la quantité introduite; 83,5 % du soufre se sont donc combinés.

Poids de l'extrait acétonique soluble dans l'alcool : 0,290 g. Mesure de $\frac{L'}{L}$ c'est-à-dire rapport des concentrations d'antioxygène dans la portion soluble dans l'alcool et dans la solution étalon : 1,26.

D'où, poids d'antioxygène :

$$p = 0,290 \times 0,25 \times 1,26 = 0,091 \text{ g}$$

Poids théorique : 0,093 g

Différence : — 0,002 g

Ecart : — 2 %.

Deuxième essai :

La portion soluble dans l'alcool était de 0,295 g. La mesure du rapport $\frac{L}{L'}$ a donné 1,3. D'où le poids d'antioxygène :

$$p = 0,295 \times 0,25 \times 1,3 = 0,096 \text{ g.}$$

Poids théorique : 0,093 g

Différence avec la valeur théorique : + 0,003 g.

Ecart : + 3 %.

La figure 9 d représente le spectre correspondant à cet essai.

Les résultats obtenus ont été récapitulés dans le tableau suivant :

Antioxygènes	Phényl- α - naphtylamine	$\alpha\alpha'$ -dinaphtyl- amine	Phényl- β - naphtylamine	$\beta\beta'$ -dinaphtyl- amine
Valeurs trou- vées :	0,0915 0,088	0,0975 0,089	0,084 0,093	0,091 0,096
Valeurs théo- riques	0,093	0,093	0,093	0,093
Ecart en %..	— 1,62 % — 5,40 %	+ 4,9 % — 4,3 %	— 10 % 0 %	— 2,15 % + 3,20 %

V. — CONCLUSION

Les quatre antioxygènes étudiés correspondent à des produits d'usage courant. Bien qu'ils ne soient que des exemples, ils suffisent pour démontrer la possibilité de caractériser et de doser ce genre d'ingrédients, même dans le caoutchouc vulcanisé, avec une précision de 10 %.

En outre, tel qu'il a été posé, le problème se trouve simplifié puisque les mélanges contenant les antioxygènes sont simples. Malgré tout, il permet déjà d'affirmer un point important : c'est que les quatre antioxygènes étudiés subsistent intacts dans le mélange. Jusqu'ici aucune méthode générale n'avait fourni une expérience aussi démonstrative. Ainsi la voie se trouve ouverte à toute une série d'études qui permettront sans doute d'éclaircir le comportement des antioxygènes dans le caoutchouc.

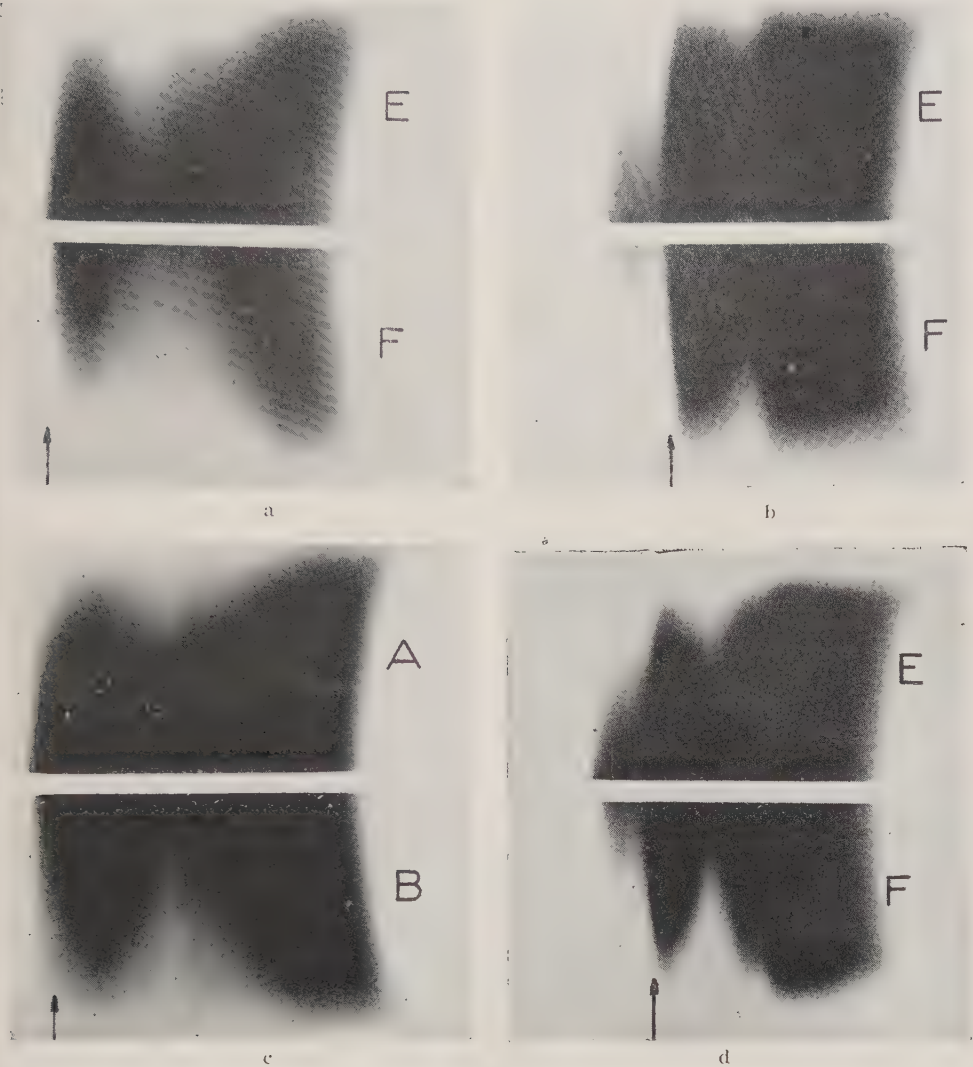


FIG. 9.

- a) *Dosage de la phényl- α -naphthylamine.* — E représente le spectre de l'extrait acétonique du mélange, concentration $C = 0,4$ g-litre; F le spectre d'antioxygène pur, concentration $c = 0,1$ g-litre. La flèche indique l'endroit où les mesures ont été faites, vers 3660 Å.
- b) *Dosage de la phényl- β -naphthylamine.* — E représente le spectre de l'extrait acétonique du mélange, concentration $C = 0,4$ g-litre; F le spectre d'antioxygène pur, concentration $c = 0,1$ g-litre. La flèche indique l'endroit où les mesures ont été faites, vers 3350 Å.
- c) *Dosage de la $\rho\alpha\alpha'$ -dinaphthylamine.* — A représente le spectre de l'extrait acétonique du mélange, concentration $C = 0,4$ g-litre; B le spectre d'antioxygène pur, concentration $c = 0,1$ g-litre. La flèche indique l'endroit où les mesures ont été faites, vers 3800 Å.
- d) *Dosage de la $\beta\beta'$ -dinaphthylamine.* — E représente le spectre de l'extrait acétonique du mélange, concentration $C = 0,4$ g-litre; F le spectre d'antioxygène pur, concentration $c = 0,1$ g-litre. La flèche indique l'endroit où les mesures ont été faites, vers 3350 Å.

CHAPITRE V

APPLICATION DE LA MÉTHODE SPECTROGRAPHIQUE A UN PRODUIT QUI SE TRANSFORME

CAS DU DISULFURE DE TÉTRAMÉTHYLTHIURAME DANS UN MÉLANGE VULCANISÉ; ÉTUDE CHIMIQUE DE LA TRANSFORMATION

Nombreux sont les chercheurs qui ont imaginé des transformations chimiques du disulfure de tétraméthylthiurame pour expliquer son action comme agent direct de vulcanisation. Cependant, les explications mentionnées reposent généralement sur de simples hypothèses ou bien, si l'auteur s'appuie sur des faits précis, ceux-ci n'ont pas de relation directe avec la conclusion proposée.

A la suite des travaux de G. Bruni (1), une opinion très répandue a voulu que le disulfure de tétraméthylthiurame agisse en se transformant en monosulfure avec libération d'un atome de soufre. On a souvent supposé aussi qu'il subissait une pyrolyse donnant de la tétraméthylthiourée.

Puisqu'il faut lui ajouter de l'oxyde de zinc comme adjuvant pour réaliser un mélange vulcanisable, on a encore envisagé la formation de sels de zinc susceptibles de provoquer la vulcanisation. Certains ont imaginé que ce pourrait être du diméthylthiocarbamate de zinc, en particulier A. D. Cummings et H. E. Simmons (2); d'autres, plus nombreux, ont repoussé cette hypothèse : c'est le cas de D. F. Twiss, S. A. Brazier et F. Thomas (3) ainsi que de T. Grenness (4), puisque, disent-ils, le diméthylthiocarbamate de zinc n'est pas capable de provoquer la vulcanisation en l'absence de soufre. T. Grenness a supposé l'existence de polysulfures de Zn de formule compliquée (voir chap. I^{er}, page 20), sans d'ailleurs les isoler ni même les détecter.

Comme l'indiquent A. D. Cummings et H. E. Simmons : « seulement » des recherches ayant en vue d'isoler les produits de réaction des accélérateurs pendant la vulcanisation donneront un peu de lumière sur « le mode d'action de ces corps ».

C'est ce problème que nous avons abordé dans le cas du disulfure de tétraméthylthiurame employé dans la vulcanisation sans adjonction de soufre, avec ce moyen raffiné d'observation qu'est la méthode spectrographique.

Un épuisement du vulcanisat (mélange simple : gomme 100, disulfure de tétraméthylthiurame 3, oxyde de zinc 2), avec de l'acétone, permet de recueillir dans l'extraît ainsi obtenu les produits dont on se propose d'étudier la nature.

Leur spectre d'absorption est caractéristique (fig. 10 a). Les maxima d'absorption se situent vers les longueurs d'onde 2.800 Å et 2.600 Å, alors que pour le disulfure de tétraméthylthiurame il n'y a qu'une seule



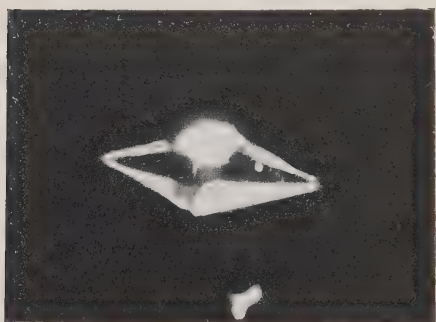
FIG. 10.

- a) Spectre de l'extrait acétonique du mélange vulcanisé, concentration 0,4 g-litre.
- b) Spectre du disulfure de tétraméthylthiurame, concentration 0,2 g-litre.
- c) Spectre du monosulfure de tétraméthylthiurame, concentration 0,3 g-litre.
- d) Spectre de la tétraméthylthiourée, concentration 0,1 g-litre.
- e) Spectre du diméthylldithiocarbamate de zinc, concentration 0,2 g-litre.

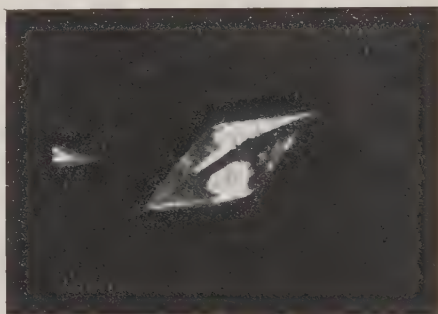
bande à $2.850 \text{ \AA}$ (fig. 10 *b*). Ce corps a donc été transformé; il s'agit d'identifier le produit de transformation. Ce n'est pas le monosulfure de tétraméthylthiurame (*) qui n'a qu'une seule bande d'absorption très large (fig. 10 *c*) vers $2.750 \text{ \AA}$, ni la tétraméthylthiourée qui n'a, elle aussi (fig. 10 *d*), qu'une seule bande, plus mince, vers $2.500 \text{ \AA}$. C'est un produit dont le spectre est identique à celui du diméthylldithiocarbamate de zinc (**). (fig. 10 *e*).

Ceci remet en valeur les observations de A.F. Shepard (5) et de K. Shimada (6) qui avaient conclu à la présence de diméthylldithiocarbamate de zinc dans le mélange vulcanisé.

La nature de leurs expériences, des réactions colorées, ne présente pas un caractère de précision absolue. Ainsi s'explique qu'elles n'aient généralement pas attiré l'attention; elles n'en constituent pas moins des indications exactes.



a) Grossi 43 fois.



b) Grossi 23 fois.

Diméthylldithiocarbamate de zinc extrait du mélange vulcanisé et cristallisé dans l'acétone.



Grossi 81 fois.

c) Diméthylldithiocarbamate de zinc pur cristallisé après ébullition dans l'acétone.

FIG. 11.

(*) Dans certaines conditions (avec du caoutchouc extrait à l'acétone) nous avons tout de même pu caractériser le monosulfure de tétraméthylthiurame en traces.

(**) Voir à ce sujet Ch. Dufraisse et A. Jarrijon (11).

Mais, chose plus importante, en admettant l'identification du diméthyl-dithiocarbamate de zinc comme établie, rien dans les travaux antérieurs ne donne de renseignements sur la quantité formée. L'intérêt de la méthode spectrographique se révèle là tout particulièrement, puisqu'elle permet un dosage facile et immédiat. En cherchant la concentration de l'extrait acétonique qui donne une figure spectrale nette, analogue à celle du produit pur, on obtient une première approximation, à condition de connaître le rapport entre le poids du caoutchouc extrait et le poids d'extrait ainsi que la concentration de la solution de comparaison. L'emploi du comparateur permet d'améliorer ce résultat. C'est ainsi que l'on constate la transformation de 66 % du disulfure de tétraméthylthiurame en diméthyl-dithiocarbamate de zinc. Ceci infirme les théories basées sur de simples hypothèses et généralement admises jusqu'alors.

Etant donnée l'importance de ce renseignement, il était nécessaire de le contrôler avec la plus extrême rigueur. En combinant l'usage de deux solvants, l'acétone et l'alcool, nous avons séparé le diméthyl-dithiocarbamate de zinc du caoutchouc et recueilli à l'état cristallisé 90 % de la quantité trouvée par le dosage spectrographique. Le produit est parfaitement purifié, il se présente sous forme de cristaux (fig. 11 a) semblables à ceux du corps pur (fig. 11 b). Le point de fusion et les dosages des divers éléments (soufre, azote, zinc) confirment l'identité des deux corps.

Il ressort d'expériences complémentaires que la transformation ainsi établie est due à la vulcanisation et non à un autre phénomène : simple action de la chaleur comme auraient pu le laisser croire les expériences de A. Maximoff (7) ou intervention d'un réactif, l'acétone utilisée pendant l'extraction.

T. Grenness (4) a montré que, dans le benzène, la formation du diméthyl-dithiocarbamate de zinc à partir du disulfure de tétraméthylthiurame et de l'oxyde de zinc est possible dans certaines conditions définies. L'apport de l'hydrogène nécessaire pour former de l'eau avec l'oxygène de l'oxyde n'est pas imputable au benzène puisque, refaisant et complétant les expériences de T. Grenness (4), nous n'avons pu mettre en évidence le diphényle, produit qui avait le plus de chances de résulter de la déshydrogénation du benzène.

Dans les conditions de la vulcanisation, l'hydrogène doit être fourni par le caoutchouc, puisque nous avons établi que, sans caoutchouc, il ne se forme pas de diméthyl-dithiocarbamate de zinc et que, par ailleurs, sans formation de diméthyl-dithiocarbamate de zinc, il ne se produit pas de vulcanisation du caoutchouc.

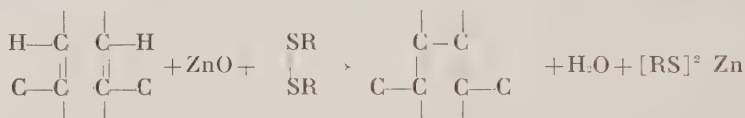
Il est particulièrement démonstratif, à cet égard, que le monosulfure de tétraméthylthiurame nécessite, pour produire un effet vulcanisant, un apport minimum de soufre tel que l'ensemble monosulfure plus soufre corresponde à du disulfure, d'autant qu'après vulcanisation les 2/3 du monosulfure se trouvent transformés en diméthyl-dithiocarbamate de zinc comme si l'on avait introduit du disulfure de tétraméthylthiurame.

On a souvent fait intervenir, dans les réactions de vulcanisation, les protéines ou les acides gras du caoutchouc. Il ne peut être question ici de leur attribuer le rôle de donneur d'hydrogène. En effet, nous avons opéré sur du caoutchouc déprotéiné ou privé d'acides gras par épuisement préalable à l'acétone, sans changer en rien les résultats.

D'ailleurs, la déshydrogénation de l'hydrocarbure caoutchouc est classique et bien connue. Dans le cas de l'ébonite vulcanisée par le soufre, elle occasionne même parfois des explosions par dégagement d'hydrogène sulfuré.

Nous avons complété cette étude en cherchant justement à réaliser de l'ébonite avec du disulfure de tétraméthylthiurame. Ici, même en introduisant des doses massives de l'agent vulcanisant, on ne peut y parvenir. Il doit donc s'agir d'une déshydrogénation douce et préférentielle intéressant certaines régions de la molécule et d'ailleurs sans dégagement d'hydrogène sulfuré. En effet, si, avec le vulcanisat indiqué au début, une partie seulement du disulfure de tétraméthylthiurame est transformée en diméthylldithiocarbamate de zinc, il reste, dans le caoutchouc, 0,35 % de soufre non extractible, ce qui représente exactement le soufre du disulfure de tétraméthylthiurame non retrouvé dans le diméthylldithiocarbamate de zinc; mais cette quantité étant tout à fait insuffisante pour provoquer la vulcanisation, tout au plus peut-on penser que le composé sulfuré manquant, et dont on ne connaît pas la nature, produit un effet vulcanisant accessoire qui vient s'ajouter à celui de la réaction de déshydrogénation.

Il est possible d'expliquer de la manière suivante comment la déshydrogénation du caoutchouc manifestée par la formation de diméthylldithiocarbamate de zinc entraîne l'établissement de la structure vulcanisée :



Des phénomènes secondaires difficiles à démêler du phénomène principal viennent s'y greffer.

Il n'est pas possible d'identifier ce que devient le disulfure de tétraméthylthiurame non transformé en diméthylldithiocarbamate de zinc. Mais comme le monosulfure de tétraméthylthiurame chauffé au sein du caoutchouc dans les mêmes conditions que le disulfure ne donne pas de diméthylldithiocarbamate de zinc (*), ce que l'on peut affirmer, c'est que la faible quantité de soufre ainsi mise en jeu, 1/10 de la proportion généralement combinée au caoutchouc dans la vulcanisation avec le soufre, ne provient pas de la décomposition du disulfure en monosulfure. Ajoutée à celle présente dans le diméthylldithiocarbamate de zinc, elle indique que les dosages sont bien exacts puisque, ainsi, le soufre introduit par le disulfure de tétraméthylthiurame est entièrement et exactement retrouvé.

On a donc une vérification de la technique opératoire en même temps qu'une confirmation des conclusions qui en découlent. Nous allons maintenant décrire plus en détails les essais effectués.

I. — MÉLANGE ÉTUDIÉ

La composition adoptée pour le mélange a été la suivante :

Crêpe pâle	100
Disulfure de tétraméthylthiurame..	3
Oxyde de zinc.....	2
Épaisseur des échantillons.....	2 mm.
Durée de vulcanisation.....	30 minutes à 125° C

Dans ces conditions, la résistance à la traction est de l'ordre de 160 kg./cm², ce qui correspond à une bonne vulcanisation pour un tel mélange.

Par épuisement à l'acétone, ce vulcanisat fournit un extrait qui ne

(*) Voir note de la page 56.

contient, en dehors de l'accélérateur ou ses produits de transformation, que les résines du caoutchouc.

II. — TRAITEMENT DES MÉLANGES. — CONFECTION DES SOLUTIONS DE DOSAGE

Le traitement des mélanges, en vue du dosage, commence donc, comme dans le cas des antioxygènes, par une extraction acétonique.

Nous avons procédé de la manière suivante : environ un gramme de mélange (exactement pesé) est extrait avec 100 cc d'acétone pendant 48 heures (*). L'acétone est évaporée au bain-marie, le résidu séché à l'étuve pendant 2 heures à 90 °C. L'extrait acétonique sec est repris par 100 cc de chloroforme; la solution filtrée est évaporée à nouveau au bain-marie, séchée 2 heures à l'étuve à 90 °C. Le traitement à l'alcool, nécessaire avec les antioxygènes afin de les séparer du soufre, est inutile ici.

Pour le dosage, il faut connaître exactement le poids de la portion soluble dans le chloroforme. Connaissant ce poids, on fait une prise d'essai qui est mise en solution dans le chloroforme et amenée à la concentration de 0,4 g au litre (concentration pour laquelle le spectre de cette solution est le plus caractéristique et doit permettre le dosage).

Le spectre de cette solution est comparé à celui du diméthylthiocarbamate de zinc pour une concentration de 0,2 g au litre.

III. — RECHERCHE DE LA ZONE OU LE DOSAGE EST POSSIBLE

La différence de concentration entre la solution de dosage (0,4 g au litre) et la solution étalon de comparaison (0,2 g au litre) permet d'obtenir une première approximation dans la recherche de l'importance de la transformation.

Afin d'avoir un résultat plus précis, il est nécessaire, comme dans le cas des antioxygènes, de déterminer la zone du spectre où l'influence des résines du caoutchouc est sans action sur l'absorption propre au diméthylthiocarbamate de zinc.

En comparant le spectre d'une solution de ce corps pur (concentration 0,2 g au litre) et celui d'une solution qui en contient la même quantité augmentée de 0,4 g au litre de résines, on constate qu'ils ne sont pas modifiés aux environs de 2.850 Å. C'est dans cette région qu'il faudra faire les mesures au comparateur.

IV. — RÉSULTATS OBTENUS

Il a été fait un grand nombre d'extractions acétoniques, et les quantités de diméthylthiocarbamate de zinc trouvées dans les extraits s'échelonnent entre :

2,80 g et 3,10 g

pour 100 g de caoutchouc, c'est-à-dire 105 g de mélange.

Ces chiffres correspondent respectivement à 2,1 g et 2,3 g de disulfure de tétraméthylthiurame; comme la quantité introduite était de 3 g, on retrouve environ, de cette manière, les 2/3 du disulfure.

La figure 12 représente, à titre d'exemple, une des déterminations spectrographiques.

(*) Au bout de 48 heures d'extraction on retrouve encore du soufre dans le caoutchouc extrait. Une portion de l'accélérateur ou de ses produits de décomposition subsiste donc dans le mélange. Nous nous sommes assurés qu'une extraction plus prolongée ne permet pas de réduire cette quantité.

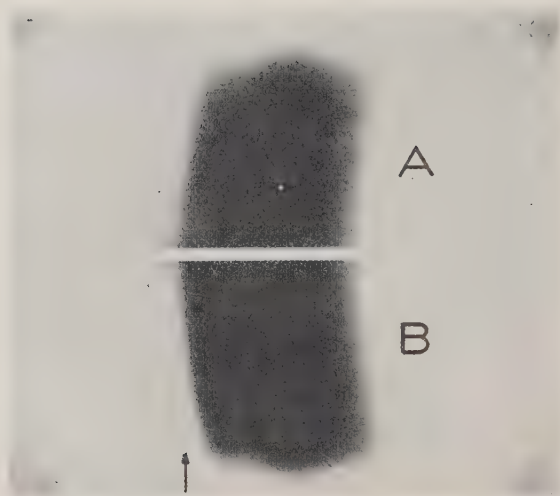


FIG. 12.

Exemple de dosage de diméthylldithiocarbamate de zinc dans un mélange vulcanisé au disulfure de tétraméthylthiurame.

A représente le spectre de l'extrait acétonique du mélange, concentration $c = 0,4$ g-litre.

B représente le spectre de diméthylldithiocarbamate de zinc pur, concentration $c = 0,1$ g-litre. La flèche indique l'endroit où les mesures ont été faites, vers $2.850 \text{ \AA}$.

V. — VÉRIFICATION DE LA NATURE EXACTE DU PRODUIT DOSÉ PAR LA SPECTROGRAPHIE

Pour vérifier que, par la méthode spectrographique, on dose bien du diméthylldithiocarbamate de zinc, il faut :

- a) Isoler ce diméthylldithiocarbamate de zinc;
- b) L'identifier au point de vue chimique.

Pour confirmer ces résultats, on peut faire un bilan du soufre, ce qui tiendra compte du disulfure de tétraméthylthiurame non transformé en diméthylldithiocarbamate de zinc et permettra de vérifier l'exactitude de toutes les déterminations.

a) Séparation du diméthylldithiocarbamate de zinc présent dans l'extrait acétonique du mélange vulcanisé.

La faible solubilité du diméthylldithiocarbamate de zinc peut être un inconvénient dans certaines manipulations; elle devient un avantage lorsqu'on désire l'isoler. En effet, les résines du caoutchouc sont en réalité des acides aminés (produits de décomposition des protéines) et des acides gras très solubles dans l'alcool absolu, où, par contre, le diméthylldithiocarbamate de zinc est très peu soluble. En lavant l'extrait acétonique avec

de l'alcool absolu froid, on obtient une bonne séparation sans perdre trop de diméthylthiocarbamate de zinc. On opère de la manière suivante : l'extrait sec est d'abord dérésinifié en le lavant à plusieurs reprises avec quelques centimètres cubes d'acétone, jusqu'à ce que l'acétone recueillie soit claire. Il reste une poudre que l'on filtre. Le filtre est placé dans un soxhlet et épuisé deux heures à l'alcool, ce qui permet d'éliminer, avec les résines, les traces de mono et disulfure de tétraméthylthiurame qui auraient pu être entraînées. On obtient un produit qui n'est pas blanc comme le diméthylthiocarbamate de zinc, mais brun.

Le rendement en diméthylthiocarbamate de zinc (4,8 g) indique qu'il y a eu 60 % de disulfure de tétraméthylthiurame transformé. Ce chiffre, trouvé par dosage pondéral, est assez voisin, mais tout de même légèrement inférieur à celui trouvé par spectrographie (66 %).

On peut attribuer cet écart d'abord au lavage à l'alcool, mais surtout au fait suivant : dans les dosages spectrographiques, il est possible d'opérer sur de très petites quantités de gomme, de l'ordre de 1 g, et l'extraction est alors relativement facile; au contraire, pour ce dosage pondéral, afin d'obtenir une quantité de diméthylthiocarbamate de zinc suffisante pour permettre les vérifications ultérieures, nous avons extrait 80 g de mélange pendant une semaine (*). Malgré ce temps relativement long, et à cause de la quantité de mélange, l'extraction n'était pas complète: il restait du diméthylthiocarbamate de zinc dans le caoutchouc. En effet, le dosage du soufre subsistant dans le mélange extrait a donné 0,40 %. Or, la limite du soufre non extractible est 0,35 %. C'est celle qui correspond à la séparation complète du diméthylthiocarbamate de zinc et que l'on atteint facilement pour les extractions qui portent sur de faibles quantités dans le cas des dosages spectrographiques.

b) Identification chimique du diméthylthiocarbamate de zinc extrait du caoutchouc.

Ayant réussi à extraire du caoutchouc le diméthylthiocarbamate de zinc, il reste à l'identifier.

Le point de fusion du produit seul ou mélangé avec du produit pur donne déjà une bonne indication. Nous avons trouvé dans les deux cas 246-247 °C, point de fusion du produit pur.

Cette première identification est confirmée par stoechiométrie, les proportions de soufre, zinc et azote trouvées étant respectivement :

	Diméthylthiocarbamate de zinc pur	Diméthylthiocarbamate de zinc extrait du caoutchouc	Théorie
Soufre	41,91 % - 42,05 %	41,91 % - 42,17 %	41,91 %
Zinc	21,55 % - 21,17 %	21,53 % - 21,42 %	21,35 %
Azote	9,36 % - 9,37 %	9,08 % - 9,06 %	9,15 %

Le dosage de l'azote ne présente pas de difficulté spéciale. Nous disposons d'une installation (dispositif de Parnas et Wagner) pour les semi-microdosages par la méthode de Kjeldhal et nous l'avons utilisée.

Par contre, les dosages du soufre et du zinc sont plus délicats. Dans le cas du soufre, où il faut éviter la formation de sulfure de carbone volatil, nous avons eu recours à une méthode de Delépine (8). Le principe

(*) L'extraction a été faite dans un appareil type Soxhlet, c'est-à-dire à froid.

est le suivant : oxyder la substance par le manganite de potassium; le sulfate de potassium obtenu est dosé à la façon habituelle.

Pour doser le zinc, nous avons utilisé une méthode volumétrique due à F. von Grote (9). Le diméthylldithiocarbamate de zinc est facilement décomposable par les acides. En traitant par l'acide chlorhydrique, le zinc passe en solution à l'état de chlorure. On dose au ferrocyanure de potassium en se servant comme indicateur d'acétate d'uranyle ou de molybdate d'ammonium.

L'examen du diméthylldithiocarbamate de zinc extrait montre qu'il est cristallisé. Une ébullition en acétone, prolongée plusieurs heures, transforme le diméthylldithiocarbamate de zinc pur en cristaux en tous points identiques à ceux que l'on a extraits du caoutchouc, comme le montrent les microphotographies de la figure 11.

Nous avons aussi fait l'analyse chimique de ces cristaux. Tous les résultats se trouvent rassemblés dans le tableau récapitulatif ci-dessous.

DIMÉTHYLDITHIOCARBAMATE DE ZINC

	Théorie	Pur	Extrait du caoutchouc	Cristallisé par ébullition dans acétone
Soufre ...	41,91 %	41,96 %-42,05 %	41,91 %-42,17 %	42,41 %-42,05 %
Zinc	21,35 %	21,55 %-21,17 %	21,53 %-21,42 %	21,77 %-21,76 %
Azote	9,15 %	9,36 %- 9,45 %	9,08 %- 9,06 %	9,24 %- 9,26 %
Point de fusion.		247 °C	247 °C	247 °C
Couleur ..		blanc	brun	brun

c) Recherche de ce que devient la portion de disulfure de tétraméthylthiurame non transformée en diméthylldithiocarbamate de zinc.

En faisant un bilan du soufre, il est possible d'apprécier la valeur des dosages tant spectrographiques que gravimétriques.

Il subsiste, dans le caoutchouc extrait, une certaine quantité de soufre (au moins 0,35 pour 100 parties de caoutchouc) qui provient évidemment du disulfure de tétraméthylthiurame. Tout l'accélérateur ne peut donc se retrouver à l'état de diméthylldithiocarbamate de zinc. Le soufre du disulfure de tétraméthylthiurame se répartit en deux portions : celle qui se trouve dans le diméthylldithiocarbamate de zinc et celle qui reste dans le caoutchouc extrait. Cette dernière (les 0,35 %) provient d'une quantité de disulfure de tétraméthylthiurame équivalant à 0,65 g pour 100 g de caoutchouc. En ajoutant à ce chiffre celui qui correspond à la portion transformée en diméthylldithiocarbamate de zinc, soit 2,3 g, on retrouve ainsi 2,95 g de disulfure de tétraméthylthiurame sur 3 g introduits.

La concordance est suffisante pour confirmer la valeur des dosages et montrer, de plus, que le dernier tiers de disulfure de tétraméthylthiurame, non transformé en diméthylldithiocarbamate de zinc, doit se combiner au caoutchouc ou se décomposer, mais ne donne pas de monosulfure de tétraméthylthiurame.

VI. — ÉTUDE DES EFFETS DE L'ACTION PROLONGÉE DE L'ACÉTONE A CHAUD SUR LE MÉLANGE

A. Maximoff (7) ayant signalé qu'il est possible d'obtenir du diméthylthiocarbamate de zinc par action directe, à 147 °C, du disulfure de tétraméthylthiurame sur l'oxyde de zinc, il était indispensable d'étudier les effets de l'extraction qui comporte une action prolongée de l'acétone à la température d'ébullition de ce solvant pour savoir si elle ne suffisait pas à provoquer la formation même partielle du diméthylthiocarbamate de zinc que l'on vient de retrouver dans le caoutchouc.

A cet effet, on a fait agir de l'acétone, dans les conditions de l'extraction, sur l'accélérateur seul, puis additionné successivement d'oxyde de zinc et de caoutchouc.

a) Disulfure de tétraméthylthiurame seul.

Une solution de disulfure de tétraméthylthiurame dans l'acétone, même saturée, est jaune clair. Par contre, si l'on soumet à l'extraction acétonique quelques grammes de disulfure de tétraméthylthiurame, la solution obtenue se colore, au bout de quelques heures, en brun, puis en brun foncé presque noir. Il est évident qu'il y a eu une transformation du produit. L'examen spectrographique démontre d'ailleurs que l'on est en présence d'un corps nouveau. L'expérience suivante donne des indications sur la nature des transformations observées : soumettons à l'extraction acétonique, non plus du disulfure de tétraméthylthiurame, mais du monosulfure ou du tétrasulfure (produits utilisés le premier comme accélérateur, le deuxième comme accélérateur et agent de vulcanisation), leur comportement vis-à-vis de l'extraction est très différent. Dans les mêmes conditions que pour le disulfure, le monosulfure n'est pas modifié; par contre, le tétrasulfure, dont la solution acétonique est normalement claire, donne un liquide qui devient rapidement d'un brun tellement foncé qu'il paraît noir. Le phénomène, inexistant pour le monosulfure, s'accroît donc fortement quand on passe du di au tétrasulfure. Si, maintenant, on soumet à l'extraction non plus du monosulfure, mais un mélange de monosulfure avec la quantité de soufre juste nécessaire pour faire le disulfure, on retrouve exactement le même phénomène que pour le disulfure.

Il s'agit vraisemblablement d'une réaction où l'acétone joue un rôle important (car elle ne se produit pas dans le benzène) et qui indique une labilité particulière des molécules de di et tétrasulfure.

Quoi qu'il en soit, l'action de l'extraction acétonique sur le disulfure de tétraméthylthiurame existe. Comme le phénomène ne nous intéressait qu'indirectement, nous n'avons pas recherché quelle sorte de transformation il peut se faire, ni l'ordre d'importance de cette altération.

b) Mélange de disulfure de tétraméthylthiurame et d'oxyde de zinc.

L'examen spectrographique du résidu de l'extraction d'un mélange de disulfure de tétraméthylthiurame et d'oxyde de zinc démontre qu'il y a formation de diméthylthiocarbamate de zinc (de l'ordre de 5 %).

c) Mélange : gomme-disulfure de tétraméthylthiurame-oxyde de zinc, non vulcanisé.

On pouvait penser qu'il serait difficile de distinguer les transformations produites par la vulcanisation de celles provoquées par l'extraction.

Mais, fort heureusement, si l'on soumet à l'extraction acétonique non plus le mélange des poudres : disulfure de tétraméthylthiurame-oxyde de zinc, mais l'ensemble des deux produits incorporés dans le caoutchouc non vulcanisé on obtient le même résultat que pour l'extraction du disulfure de tétraméthylthiurame seul. Il ne se forme plus de diméthylthioldithiocarbamate de zinc. Il est donc permis d'affirmer que celui retrouvé dans l'extrait du mélange vulcanisé s'est formé entièrement pendant la vulcanisation et non pendant l'extraction.

VII. — INFLUENCE DES RÉSINES ET DES PROTÉINES DU CAOUTCHOUC DANS LA TRANSFORMATION DU DISULFURE DE TÉTRAMÉTHYLTHIURAME

Il est intéressant de se rendre compte si le caoutchouc dérésinifié ou déprotéiné se vulcanise dans les mêmes conditions que le caoutchouc non traité et si la décomposition du disulfure de tétraméthylthiurame donne lieu, de la même manière, à la formation de diméthylthioldithiocarbamate de zinc.

En effet, on peut imaginer que les protéines du caoutchouc soient responsables de la vulcanisation et surtout de la transformation du disulfure de tétraméthylthiurame en diméthylthioldithiocarbamate de zinc, en fournissant de l'hydrogène pour se combiner avec l'oxygène de l'oxyde de zinc.

Nous avons donc vulcanisé du caoutchouc déprotéiné qui contenait moins de 0,02 % d'azote. Il donne les mêmes résultats que le caoutchouc non déprotéiné, de même d'ailleurs que du caoutchouc préalablement extrait à l'acétone, ce qui semble bien indiquer que protéines ou acides gras ne jouent aucun rôle dans la transformation du disulfure de tétraméthylthiurame en diméthylthioldithiocarbamate de zinc.

VIII. — VULCANISATION PAR LE MONOSULFURE DE TÉTRAMÉTHYLTHIURAME

En l'absence de soufre, le monosulfure de tétraméthylthiurame ne peut pas provoquer la vulcanisation (*). Par contre, il suffit de lui ajouter la quantité de soufre qui correspond à la formation du disulfure de tétraméthylthiurame pour obtenir la vulcanisation. Avec un autre accélérateur, cette quantité ne suffirait pas et avec le monosulfure de tétraméthylthiurame elle n'est pas toute utilisée pour se combiner au caoutchouc puisqu'on retrouve, après vulcanisation, du diméthylthioldithiocarbamate de zinc qui, pour se former à partir du monosulfure de tétraméthylthiurame, nécessite un apport de soufre.

À titre d'exemple, le mélange suivant :

Gomme	100
Soufre	0,47
Monosulfure de tétraméthylthiurame.....	3
Oxyde de zinc.....	2

est vulcanisé 30 minutes à 125 °C et donne un caoutchouc dont la résistance à la rupture est de 150 kg. au cm².

(*) Et dans le mélange chauffé 30 minutes à 125°C on retrouve presque tout le monosulfure. Il ne se forme qu'une quantité très faible de diméthylthioldithiocarbamate de zinc (inférieure à 10 %). Elle correspond à un début de vulcanisation que l'on peut constater. Il est attribuable aux impuretés présentes dans le monosulfure, difficile à purifier, et qui n'est pas parfaitement stable et donc, peut contenir des traces de soufre.

La proportion de soufre non extractible à l'acétone est analogue à celle que l'on trouve pour le mélange au disulfure de tétraméthylthiurame (de l'ordre de 0,4 %) et dans l'extrait acétonique il y a 2,25 g de diméthylthiocarbamate de zinc pour 100 g de gomme.

Si l'on suppose qu'une molécule de monosulfure de tétraméthylthiurame a donné une molécule de diméthylthiocarbamate de zinc, ceci correspond à plus de 60 % du monosulfure transformé de cette manière.

En rapprochant ces faits de ceux observés lorsque l'on chauffe le disulfure et le monosulfure de tétraméthylthiurame, avec et sans soufre, dans l'acétone, il semble bien qu'il y ait une relation entre la possibilité de scission de la molécule de disulfure de tétraméthylthiurame en son milieu et la possibilité de vulcanisation.

IX. — VULCANISATION AVEC DES QUANTITÉS CROISSANTES DE DISULFURE DE TÉTRAMÉTHYLTHIURAME

Il était intéressant d'observer si, en augmentant beaucoup les proportions de disulfure de tétraméthylthiurame et d'oxyde de zinc dans les mélanges de caoutchouc, on obtient de l'ébonite. Nous avons donc vulcanisé les mélanges suivants :

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Gomme	100	100	100	100	100	100
Oxyde de zinc.....	4	8	16	32	64	128
Disulfure de tétraméthylthiurame.	6	12	24	48	96	192

Après une vulcanisation de 30 minutes à 125 °C, les mélanges (1) et (2) ont l'aspect de vulcanisats souples normaux, peut-être légèrement plus déchirables. Les mélanges (3) et (4) restent encore souples et élastiques, tout en étant cette fois très déchirables. Les mélanges (5) et (6) n'ont plus aucune tenue.

Par contre, après une vulcanisation de 8 heures à 125 °C, le mélange (6) devient dur, cassant, perd son allongement et s'apparente à l'ébonite, tout en ayant des caractéristiques mécaniques bien inférieures. En outre, il conserve une couleur blanche, ce qui ne se produit pas avec l'ébonite.

Ces différences sont attribuables à la formation facilement mesurable d'une quantité croissante de diméthylthiocarbamate de zinc (*) et aussi, sans doute, à la forte proportion d'oxyde de zinc. Nous avons donc tenté des essais avec une quantité réduite de ce dernier, ce qui limitait du même coup la formation de diméthylthiocarbamate de zinc. Nous avons vulcanisé 8 heures à 125 °C le mélange ci dessous :

Gomme	100
Disulfure de tétraméthylthiurame.....	260
ZnO	10

La proportion d'accélérateur correspond à la libération de 32 g de soufre pour 100 g de gomme si l'on admet la décomposition d'une molécule de disulfure de tétraméthylthiurame en monosulfure et soufre. C'est une quantité de soufre analogue à celle que l'on utilise pour faire

(*) Le diméthylthiocarbamate de zinc doit se former à l'état cristallin. On sait que la présence de charges cristallines en général, et plus particulièrement de celles dont les cristaux dépassent une certaine grosseur, enlève toute résistance mécanique à un mélange.

une ébonite normale. Or le produit obtenu est très différent. Il ne s'allonge plus mais reste plastique (*) et sent fortement les polysulfures, ses rapports avec l'ébonite sont très lointains. En augmentant la quantité d'oxyde de zinc de 10 à 200 parties on augmente le durcissement, mais on revient alors au mélange (6).

Il existe donc des différences fondamentales entre ce que donne la vulcanisation au disulfure de tétraméthylthiurame et la vulcanisation au soufre lorsqu'on cherche à réaliser une ébonite.

Il est enfin une dernière particularité qui doit retenir l'attention : c'est le fait que la vulcanisation au disulfure de tétraméthylthiurame ne donne pas lieu à la réversion. A ce sujet, il est nécessaire de dire quelques mots de ce phénomène. La vulcanisation étant définie comme le passage, sous l'action de la chaleur, d'un état à prédominance plastique à un état à prédominance élastique, la réversion peut se définir comme le passage d'un état à prédominance élastique à un état à prédominance plastique. Cette modification ne s'observe pas d'une manière semblable avec tous les corps susceptibles de produire la vulcanisation. Très nette avec le soufre seul, elle peut être augmentée ou diminuée avec certains accélérateurs. Elle est inexistante avec le disulfure de tétraméthylthiurame et le monosulfure auquel on a ajouté la quantité de soufre juste suffisante pour donner le disulfure. Une telle différence laisse supposer, une fois de plus, que cet agent de vulcanisation aurait un mode d'activité qui lui serait propre et différent de celui du soufre, d'autant plus qu'en présence de soufre le disulfure de tétraméthylthiurame provoque très facilement la réversion.

X. — EXAMEN DES TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LA VULCANISATION AU DISULFURE DE TÉTRAMÉTHYLTHIURAME

D'après ce qui vient d'être décrit il apparaît que les théories généralement admises pour la vulcanisation avec le disulfure de tétraméthylthiurame ne sont pas valables et ceci met en valeur les observations de A. F. Shepard (5) et K. Shimada (6) qui, jusqu'alors, avaient passé inaperçues. Ces auteurs, se basant sur des réactions colorées, ont signalé que l'on peut déceler la présence de diméthylldithiocarbamate de zinc dans les vulcanisats au disulfure de tétraméthylthiurame.

Le travail de A. F. Shepard remonte déjà à 1934. C'est une courte note où cet auteur indique qu'il trempe un mélange vulcanisé (composé en poids, de : crêpe 100, disulfure de tétraméthylthiurame 3, oxyde de zinc 2) dans une solution saturée de sulfate cuivrique ou de nitrate de cobalt.

La surface du mélange se colore et la coloration diffère avec les solutions : rouge pour la solution cuivrique, elle est verte pour la solution du sel de cobalt. Or les diméthylldithiocarbamates de cuivre et de cobalt sont respectivement rouge et vert. L'auteur en déduit qu'il doit y avoir du diméthylldithiocarbamate de zinc dans le caoutchouc.

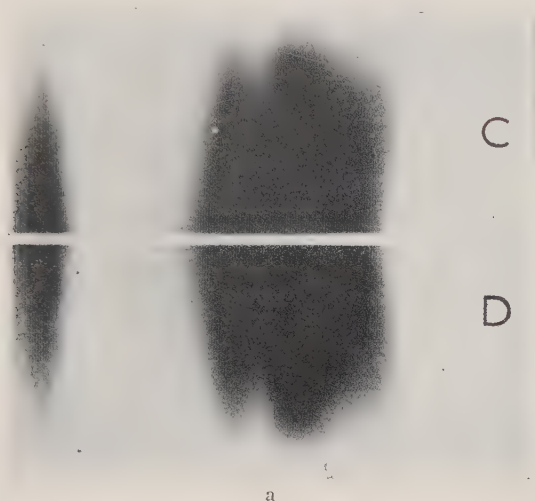
Nous avons jugé à propos de refaire cette expérience en employant les spectres d'absorption dans l'ultra-violet. Le même mélange que celui utilisé par l'auteur est trempé dans une solution saturée de sulfate cuivrique ou de nitrate de cobalt. L'action, dans la solution cuivrique, est

(*) Au bout de quelques mois cependant le mélange durcit tout en restant très fragile.

très nette et rapide. Cette solution passe du bleu foncé au bleu pâle : des ions cuivre ont donc été absorbés. Le mélange de caoutchouc, qui était jaune clair, se recouvre d'une couche brune. Toutes ces modifications se font en moins d'une heure.

L'action dans le nitrate de cobalt est beaucoup moins nette; malgré tout, au bout d'un jour, le mélange se recouvre d'une couche colorée en vert sans que la coloration de la solution se modifie.

Les mélanges sont lavés à l'eau, ensuite au chloroforme. Ces chloroformes présentent effectivement une absorption caractéristique dans l'ultra-violet et elle est analogue à celles données respectivement par le diméthylthiocarbamate de cuivre ou de cobalt. Le résultat le plus net est obtenu avec le cuivre, c'est celui qui a été reproduit figure 13 a.



C : Spectre de la solution de lavage du mélange après immersion dans une solution de sulfate de cuivre.
D : Spectre du diméthylthiocarbamate de cuivre. Concentration 0,1 g-litre.



b

Sel de cuivre de l' α -nitroso- β -naphthol
Concentration 0,1 g-litre.



c

Pipéridinothionethiocarbamate de cuivre.
Concentration 0,2 g-litre.

FIG. 13.

Malgré cela, il ne constitue qu'une indication. On constate en effet que le spectre 13 a C est voisin de celui représenté en 13 c et encore plus de la figure 13 b bien que ces deux derniers spectres correspondent à d'autres produits que le diméthylthiocarbamate de cuivre.

Le travail de K. Shimada (6) est plus récent. La traduction anglaise (l'original est en japonais) a paru en 1938.

Cet auteur a beaucoup travaillé les réactions colorées données par les accélérateurs et les antioxygènes. Un de ses réactifs préférés est l'oléate de cobalt. Il a montré que le disulfure de tétraméthylthiurame ne donne pas de réaction colorée avec ce réactif alors que l'extrait acétonique d'un mélange vulcanisé par le disulfure de tétraméthylthiurame donne une coloration verte. Or cette coloration est la même que celle obtenue si l'on met l'oléate de cobalt en présence de diméthylthiocarbamate de zinc. Comme le principe de cette méthode d'essai est le même que celui décrit par A. F. Shepard, nous n'avons pas jugé à propos de reprendre cette expérience. Les mêmes remarques s'appliquent d'ailleurs dans les deux cas : il existe des sels de cobalt, autres que le diméthylthiocarbamate, ayant une coloration verte.

D'après A. Maximoff (7), en faisant agir directement le disulfure de tétraméthylthiurame sur l'oxyde de zinc, sans solvant, il se forme aussi du diméthylthiocarbamate de zinc.

Nous avons repris cette expérience en chauffant 2 heures à 147 °C un mélange contenant :

Disulfure de tétraméthylthiurame.....	3
Oxyde de zinc.....	2

Le produit, qui était gris, fond, devient orangé et perd 5,5 % de son poids. On constate que 60 % du disulfure de tétraméthylthiurame se sont transformés en diméthylthiocarbamate de zinc. Ce dosage a été fait par la spectrographie; nous avons aussi isolé le diméthylthiocarbamate de zinc en utilisant sa faible solubilité dans l'alcool.

Dans le but d'étudier plus à fond cette transformation les expériences complémentaires suivantes ont été faites. Nous avons d'abord recherché l'influence de la température. Le mélange précédent a donc été chauffé deux heures, respectivement à 100 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C. A cette dernière température, il y a encore formation de diméthylthiocarbamate de zinc, tandis qu'à 130 °C on n'en distingue plus que des traces, et à 120°, même en chauffant 8 heures, il ne se fait aucune transformation.

Nous avons ensuite examiné l'influence du gaz ambiant. Le chauffage sous vide, dans l'air, dans un courant d'hydrogène pur et sec, donne les mêmes résultats.

Au contraire, le chauffage dans un courant d'hydrogène sulfuré favorise beaucoup la transformation en diméthylthiocarbamate de zinc. La vitesse de passage de l'hydrogène sulfuré, fixée à 8 l. 20 à l'heure, ainsi que la proportion de disulfure de tétraméthylthiurame et d'oxyde de zinc ont une influence sur la marche de la réaction. Les poudres, dans le ballon, deviennent orangé et forment une sorte de pâte. L'analyse spectrographique nous a montré que par chauffage de 8 heures à 100 °C dans l'hydrogène sulfuré, on pouvait atteindre une transformation en diméthylthiocarbamate de zinc de l'ordre de 40 %.

Enfin nous avons, bien entendu, recherché si, dans les conditions de vulcanisation du mélange sur lequel ont porté les essais, il y avait

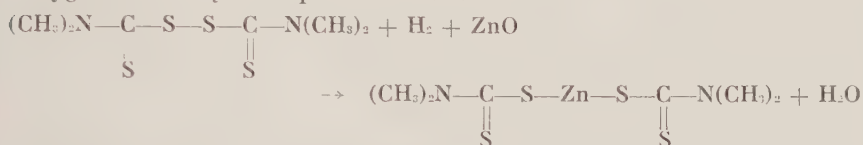
formation de diméthylthiocarbamate de zinc. Pour cet essai, nous avons donc adopté le temps et la température auxquels avait été effectuée la vulcanisation, soit : 30 minutes à 125 °C.

Si l'on chauffe le mélange des deux poudres dans ces conditions, on ne constate pas de formation de diméthyldithiocarbamate de zinc.

De cet ensemble, deux faits principaux se dégagent. Premièrement : par réaction directe de l'oxyde de zinc sur le disulfure de tétraméthylthiurame, il n'est pas possible d'obtenir le diméthyldithiocarbamate de zinc dans les conditions où est opérée la vulcanisation.

Deuxièmement : si au lieu d'opérer dans les conditions de chauffage de la vulcanisation on utilise une température plus élevée, voisine du point de fusion du disulfure de tétraméthylthiurame, la transformation en diméthylthiocarbamate de zinc a effectivement lieu.

Dans ce cas, il semble bien que l'hydrogène nécessaire pour éliminer l'oxygène de l'oxyde d'après la réaction

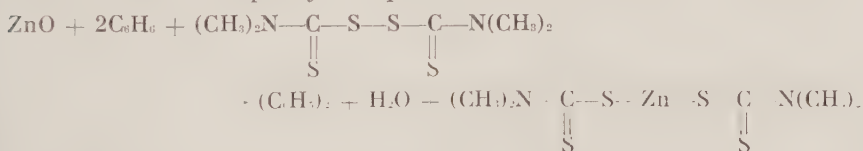


proviennent du disulfure de tétraméthylthiurame lui-même. Cependant, la présence d'un donneur d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, facilite et accélère la transformation.

Au lieu de suivre ce qui se passe lorsqu'on chauffe en milieu gazeux, il est possible d'opérer dans un liquide.

En particulier T. Grenness (4) a signalé la formation du diméthyl-dithiocarbamate de zinc par simple chauffage, dans le benzène, du disulfure de tétraméthylthiurame et de l'oxyde de zinc actif (*).

Si la déshydrogénation se fait aux dépens du benzène on doit pouvoir retrouver du diphenyle d'après la réaction :



Pourtant, si nous avons bien constaté nous-même la formation de diméthylldithiocarbamate de zinc, dans les conditions opératoires données par l'auteur, nous n'avons pu trouver le diphenyle, alors qu'une expérience témoin a montré combien il était facile de caractériser ne serait-ce que 1 % de la quantité théoriquement formée dans la réaction ci-dessus.

Afin de n'avoir aucun doute sur la réalité de la présence du diméthylthiocarbamate de zinc, nous avons complété l'expérience de T. Grenness en isolant et pesant le diméthylthiocarbamate de zinc ainsi formé. On procède de la manière suivante : 50 g d'oxyde de zinc actif et 4 g de disulfure de tétraméthylthiurane sont chauffés 20 heures à 80 °C dans 500 cc de benzène. Après filtration, le benzène est coloré en jaune. On le distille avec une colonne à rectifier. Il passe complète-

(*) Voir page 19 la définition de l'oxyde de zinc actif.

ment à 80 °C. Dans le ballon, il reste une poudre crème (2,597 g) dont le point de fusion est 244-245 °C. L'oxyde de zinc est lui-même épuisé à l'acétone et on en retire 1,576 g d'une poudre qui fond à 244-245 °C. On se trouve donc en présence d'un total de 4,173 g de diméthylthiocarbamate de zinc impur. L'impureté étant du disulfure de tétraméthylthiurame très soluble dans l'alcool, alors que le diméthylthiocarbamate de zinc l'est très peu, on lave au soxhlet pendant 3 heures avec de l'alcool absolu. Les poudres qui restent ont comme point de fusion 246-247 °C, soit seules, soit mélangées au diméthylthiocarbamate de zinc pur. Il y en a 3,24 g, ce qui indique un rendement supérieur à 75 % car le lavage à l'alcool entraîne certainement un peu de diméthylthiocarbamate de zinc (T. Grenness, d'après un simple dosage à l'iode, avait indiqué un rendement de 57 %).

Puisque l'on ne trouve pas de produit de déshydrogénation du benzène et que le rendement de la transformation est grand, il faut bien admettre que, dans ce cas, l'hydrogène nécessaire à la réaction est emprunté au disulfure de tétraméthylthiurame lui-même.

Cependant l'oxyde de zinc actif n'est pas un produit pur. Celui que nous avons utilisé (fourni par les Produits chimiques de Mareil et répondant à la référence 75) présente à l'analyse les caractéristiques suivantes:

	Oxyde technique employé pour la vulcanisation	Oxyde actif —
Acidité en SO_4H^2 avec la phtaléine.....	0,36 %	0,006 %
pH (dispersé dans l'eau distillée).....	7,15	9,32
Soufre	0,23 %	1,21 %
CO_2	0,024 %	2,85 %
Pb	néant	néant
MgO	néant	0,50 %
Cl	néant	0,04 %
Zn	néant	1,90 %
ZnO	98,7 %	83 %
Dimensions	90 % = 3 μ	colloïdal

Bien qu'il ne soit employé que dans quelques cas peu courants, il était nécessaire d'examiner son action d'abord pour contrôler les résultats de T. Grenness, et aussi parce que cette action est vraiment très particulière puisque, chose très importante, l'oxyde de zinc que nous avons employé pour la vulcanisation du caoutchouc (qui correspond au produit généralement utilisé dans l'industrie à cet usage) ne permet pas d'obtenir de diméthylthiocarbamate de zinc dans les mêmes conditions.

Il y a lieu pourtant de rapprocher ces phénomènes de ce qui a déjà été signalé à propos de l'effet de l'acétone. Si l'on opère en milieu acétonique et non en milieu benzénique, l'oxyde de zinc normal donne alors naissance à de petites quantités de diméthylthiocarbamate de zinc. Mais, là encore, peut-être parce que les quantités formées sont trop faibles, il n'a pas été possible de mettre en évidence le produit de déshydrogénation de l'acétone : l'acétonylacétone. Par contre, tout comme pour les réactions en milieu gazeux, la présence d'un donneur d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, facilite la transformation en diméthylthio-

carbamate de zinc aussi bien en solution acétonique qu'en solution benzénique et même la provoque, dans ce dernier cas, avec l'oxyde de zinc normal.

XI. — CONCLUSIONS

De ce chapitre, il se dégage d'abord que la méthode spectrographique, mise au point pour doser les antioxygènes dans le caoutchouc vulcanisé, peut être appliquée à un cas plus complexe : celui où le produit à doser ne subsiste pas intact dans le mélange, mais se transforme.

En outre, les résultats obtenus, contrôlés par voie chimique, sont suffisamment nets et précis pour permettre d'établir le genre de transformation dont le caoutchouc est le siège lorsqu'on utilise le disulfure de tétraméthylthiurame comme agent de vulcanisation. La libération de soufre ne constitue qu'une réaction accessoire, la principale étant vraisemblablement une déshydrogénation du caoutchouc, sans libération d'hydrogène sulfuré ni diminution de la non-saturation : déshydrogénation qui intéresserait peut-être certaines régions privilégiées de la molécule, par exemple les extrémités des chaînes, comme l'ont suggéré C. R. Boggs et J. T. Blake (10).

RÉFÉRENCES

- (1) G. BRUNI, *Ind. Rubb. J.* **62**, 89 (1921).
- (2) A.D. CUMMINGS et H.E. SIMMONS, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 1.173 (1928).
- (3) D.F. TWISS, S.A. BRAZIER et F. THOMAS, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **41**, 81 T (1922).
- (4) T. GRENNESS, *The Accelerated Vulcanisation of Rubber*, London (1937).
- (5) A.F. SHEPARD, *Ind. Eng. Chem.* **26**, 1200 (1934).
- (6) K. SHIMADA, *Rub. Chem. and Techn.* **11**, 535 (1938).
- (7) A. MAXIMOFF, *Le Caoutchouc et la Gutta-Percha*, **18**, 10944 (1921).
- (8) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.* **8**, 685 (1941).
- (9) F. von GROTE, *Angew. Chem.* **54**, 539 (1941).
- (10) C.R. BOGGS et J.T. BLAKE, *Ind. Eng. Chem.* **22**, 748 (1930).
- (11) Ch. DUFRAISSE et A. JARRIJON, *C. R.* **215**, N° 4 (1942).

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

a) L'appareillage utilisé pour le dosage de certains ingrédients employés dans l'industrie du caoutchouc se compose d'un spectrographe à optique de quartz qui permet l'enregistrement sur une plaque photographique d'un spectre d'absorption, connu sous le nom de figures de Hartley.

La source lumineuse destinée à impressionner la plaque photographique est constituée par un tube à hydrogène qui donne un spectre continu dans l'ultra-violet; le faisceau obtenu passe d'abord dans une solution du produit à étudier avant d'être dispersé par le spectrographe.

b) On a alors démontré que, grâce à un artifice photographique et une disposition convenable des spectres, les images obtenues permettent de réaliser facilement des dosages, considérés jusque là comme extrêmement compliqués, voire même irréalisables.

En prenant certaines précautions, il a, en effet, été possible de doser exactement la quantité d'antioxygène contenue dans du caoutchouc vulcanisé, ainsi que la quantité d'accélérateur combinée ou transformée.

c) Les expériences effectuées ont amené le développement de divers points intéressants.

On a vérifié, pour les quatre antioxygènes étudiés, que ces corps subsistent, intacts, dans le mélange. Ils ne sont ni transformés, ni décomposés après vulcanisation.

Le disulfure de tétraméthylthiurame utilisé comme agent de vulcanisation est transformé, pour les 2/3 environ, en diméthylldithiocarbamate de zinc. Cette transformation est due à une labilité particulière de ce corps. Elle est accompagnée de phénomènes secondaires. La quantité d'accélérateur non transformé en diméthylldithiocarbamate de zinc ne peut libérer qu'une quantité de soufre tout à fait insuffisante pour entraîner à elle seule la vulcanisation.

La libération importante de diméthylldithiocarbamate de zinc, certaines analogies avec ce qui se passe dans d'autres milieux que le caoutchouc, conduisent à envisager comme phénomène principal une déshydrogénation du caoutchouc ayant pour conséquence la formation des ponts nécessaires à l'établissement de la structure vulcanisée.

Bien que le mélange qui a fait l'objet de cette étude ait été choisi volontairement très simple, il apparaît donc comme le siège de réactions multiples et complexes.

On voit que les mélanges industriels, où voisinent souvent deux et quelquefois trois accélérateurs, un antioxygène, du soufre, divers acides gras, des huiles, des goudrons, des charges (certaines pouvant être actives), offrent un champ d'étude extrêmement vaste, dont une bien faible partie vient d'être explorée.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7

CHAPITRE PREMIER

Rappel des travaux antérieurs se rattachant à la question.

1° <i>Méthodes générales de dosage, applicables aux antioxygènes, quand ils sont incorporés au caoutchouc.....</i>	9
2° <i>Méthodes générales de dosage, applicables aux accélérateurs, quand ils sont incorporés dans le caoutchouc....</i>	10
3° <i>Méthodes de dosage particulières à quelques accélérateurs ou antioxygènes lorsqu'ils sont incorporés au caoutchouc</i>	10
4° <i>Théories générales concernant le mécanisme de la vulcanisation</i>	12
5° <i>Théories particulières à l'action vulcanisante du disulfure de tétraméthylthiurame.....</i>	14
A) Etudes des réactions pouvant intéresser la vulcanisation; réaction dans d'autres milieux que le caoutchouc	15
a) cas où l'on ne fait pas intervenir l'oxyde de zinc....	15
b) cas où l'on fait intervenir l'oxyde de zinc.....	18
B) Réactions dans le caoutchouc.....	19

CHAPITRE II

Description et mise au point de l'appareillage spectrographique.

1° <i>Description</i>	24
Le spectrographe	24
La lampe	25
Le comparateur	25
2° <i>Mise au point.....</i>	26
Exécution d'un cliché.....	26
Opérations correctrices. Tirage.....	27
Tirage positif sur papier.....	28

CHAPITRE III

Pages

Description et mise au point de la méthode de dosage.

1° <i>Principe de la méthode</i>	29
2° <i>Causes de perturbations dans les densités de noircissement. Limites d'utilisation de la méthode</i>	30
Etude mathématique des causes de perturbations.....	30
Etude par la correction photographique. Démonstration expérimentale	32
Établissement des limites d'utilisation.....	33
3° <i>Mode opératoire pour la réalisation d'un dosage</i>	34
Enregistrement du spectre.....	34
Enregistrement du négatif solvant seul.....	35
Réalisation sur papier d'un positif corrigé et agrandi...	36
Emploi du comparateur.....	36

CHAPITRE IV

Application de la méthode à des produits qui ne se transforment pas. — Réalisation du dosage de quatre antioxygènes dans un mélange vulcanisé.

1° <i>Mélanges utilisés</i>	39
2° <i>Traitement de ces mélanges. Confection des solutions</i> ...	40
3° <i>Recherche de la zone du spectre où le dosage est possible</i> ...	40
4° <i>Résultats obtenus</i>	41
Dosage de la phényl- α -naphtylamine.....	41
Dosage de l' $\alpha\alpha'$ -dinaphtylamine.....	42
Dosage de la phényl- β -naphtylamine.....	43
Dosage de la $\beta\beta'$ -dinaphtylamine.....	43
5° <i>Conclusion</i>	44

CHAPITRE V

Application de la méthode spectrographique à un produit qui se transforme : cas du disulfure de tétraméthylthiurame dans un mélange vulcanisé; étude chimique de la transformation.

1° <i>Mélange étudié</i>	50
2° <i>Traitement des mélanges. Confection des solutions de dosage</i>	51
3° <i>Recherche de la zone où le dosage est possible</i>	51
4° <i>Résultats obtenus</i>	51

	Pages
5° <i>Vérification de la nature exacte du produit dosé par la spectrographie</i>	51
Séparation du diméthylthiocarbamate de zinc présent dans l'extrait acétonique du mélange vulcanisé.....	52
Identification chimique du diméthylthiocarbamate de zinc extrait du caoutchouc.....	53
Recherche de ce que devient la portion du disulfure de tétraméthylthiurame non transformée en diméthylthiocarbamate de zinc.....	54
6° <i>Etude des effets de l'action prolongée de l'acétone à chaud sur :</i>	
le disulfure de tétraméthylthiurame seul.....	55
le mélange de disulfure de tétraméthylthiurame et d'oxyde de zinc.....	55
le mélange : gomme-disulfure de tétraméthylthiurame-oxyde de zinc non vulcanisé.....	56
7° <i>Influence des résines et des protéines du caoutchouc dans la transformation du disulfure de tétraméthylthiurame</i>	56
8° <i>Vulcanisation par le monosulfure de tétraméthylthiurame</i>	56
9° <i>Vulcanisation avec des quantités croissantes de disulfure de tétraméthylthiurame</i>	57
10° <i>Examen des travaux antérieurs sur la vulcanisation au disulfure de tétraméthylthiurame</i>	58
11° <i>Conclusion</i>	63

CHAPITRE VI

Conclusions générales.	64
---	----

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Application des rayons infrarouges
à l'étude des composés macromoléculaires

Vu et approuvé :

Paris, le 4 novembre 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

